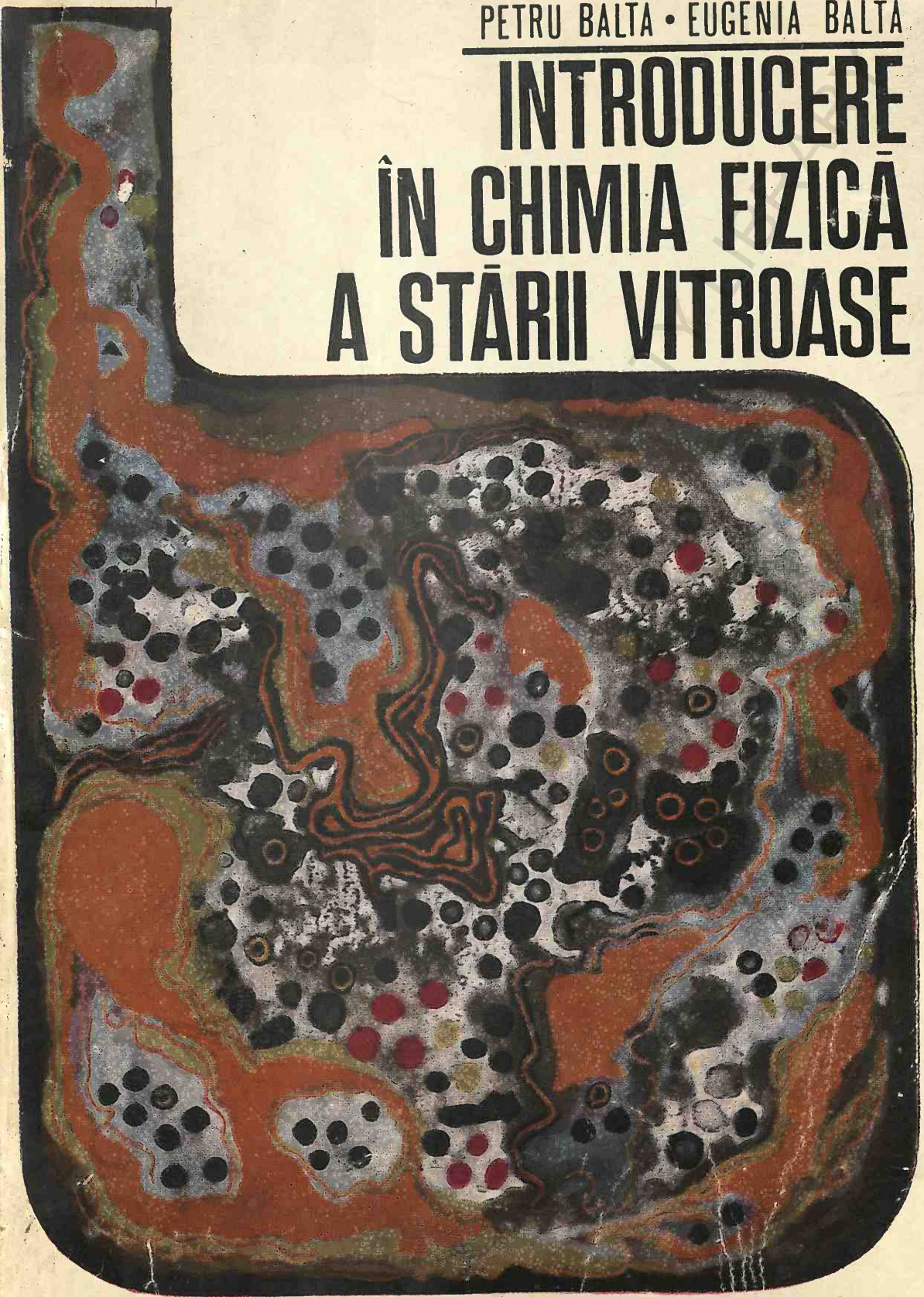
Chim 3727

PETRU BALTĂ • EUGENIA BALTĂ

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ A STĂRII VITROASE



PETRU BALTĂ EUGENIA BALTĂ

INTRODUCERE IN CHIMIA FIZICĂ A STĂRII VITROASE

0 000008 70820 BCU IAȘI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
București — 1971

20 NOE 1971

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9771
BIBLIOTECA FACULTĂȚII
DE CHIMIE
III-3727

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Rolul substanțelor solide necristaline în progresul omenirii a crescut continuu în decursul timpului. Astăzi este greu de imaginat vreun domeniu de activitate în știință, în tehnică și în viața de toate zilele fără prezența obiectelor confecționate din materiale necristaline.

Cu toate acestea, datorită unor condiții specifice, cum sînt dezordonarea structurală, obținerea la temperaturi ridicate sau în vid și altele, acumularea cunoștințelor privind natura substanțelor necristaline, structura lor și dependența proprietăților de structură s-a produs mai lent decît în alte domenii. Literatura mondială de specialitate este încă tributară unor idei confuze, insuficient fundamentate pe cunoștințele actuale din fizică și chimie, care de cele mai multe ori nu oferă perspective utile pentru viitor. Lucrările care depășesc acest stadiu, deși din ce în ce mai numeroase, sînt foarte dispersate în periodice și de aceea deosebit de greu de urmărit și de corelat.

Prin natura preocupărilor lor, autorii au reușit să ajungă la o concepție unitară, bine fundamentată științific și cuprinzătoare, prin prisma căreia problemele solidelor necristaline apar într-o nouă lumină, deschizătoare de largi perspective în domeniul cercetării fundamentale și aplicative.

Ținînd seama că o astfel de tratare unitară a problemelor substanțelor necristaline lipsește chiar pe plan mondial, autorii și-au propus să încerce acoperirea acestui gol, în primă aproximație, prin volumul de față.

De la început a fost nevoie să se precizeze conținutul unor noțiuni ca „amorf" și „vitros", utilizate curent de diferiți specialiști. Argumentele prezentate conduc la ideea că sfera noțiunii de „substanță vitroasă" este cea mai largă și cuprinde toate substanțele necristaline, indiferent de modul de obținere. Nu pare exagerat să se vorbească chiar de „starea vitroasă a materiei", cu structură și proprietăți specifice, plasată undeva între starea lichidă și solidul cristalin.

Pe baza celor mai noi date se discută natura legăturilor chimice, care în mod evident condiționează obținerea substanțelor în stare vitroasă. Se ajunge în mod logic la ideea că marea majoritate a substanțelor care pot fi obținute în stare vitroasă prin subrăcirea topiturilor au o structură polimeră. Pe această bază, folosind o serie de lucrări recente, se ajunge la o concepție deosebit de promițătoare asupra structurii topiturilor din care se

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

pot obține sticle, scoțîndu-se în evidență aplicabilitatea cunoștințelor din domeniul polimerilor organici. Structura polimeră se dovedește a fi cheia universală pentru înțelegerea profundă a echilibrelor din topituri care se corelează cu proprietățile acestora, a fenomenului de separare a microfazelor vitroase și a rezultatelor obținute printr-o serie de metode moderne de studiu ale transformărilor structurale în sticle. Interacțiunea substanței vitroase cu radiațiile din spectrul vizibil și ultraviolet este discutată pe baza cunoștințelor actuale din fizică și chimie, demonstrîndu-se posibilitatea extinderii acestora cu deosebit succes asupra domeniului sticlelor.

Prin concepția și prin modul de sistematizare a materialului, lucrarea are un pronunțat caracter de originalitate. La aceasta se adaugă numeroasele idei originale introduse de autori în toate capitolele. Caracterul de „introducere" al lucrării se datorește atît faptului că dintre numeroasele probleme actuale ale stării vitroase au fost selecționate numai cîteva, cît și extinderii limitate a fiecărui capitol.

Prin conținutul și prin nivelul ei, lucrarea se adresează tuturor chimiștilor, inginerilor chimiști și fizicienilor din institute de cercetare și din producție care într-un fel sau altul sînt interesați în problemele stării vitroase. Ea poate servi atît la clarificarea și la aprofundarea ideilor, cît și la precizarea unor noi direcții de cercetare sau a posibilităților de obținere a unor noi materiale.

În mod deosebit lucrarea este utilă inginerilor chimiști specialiști în tehnologia silicaților, atît în cercetare, cît și în producție, precum și studenților care se pregătesc în acest domeniu. Multe dintre problemele tratate pot fi utilizate pentru înțelegerea unor particularități ale proceselor tehnologice, pentru perfecționarea acestora sau pentru realizarea unor produse noi.

Avînd speranța că cititorii vor confirma opiniile exprimate mai sus, autorii vor fi recunoscători celor care le vor transmite eventuale observații sau sugestii.

Autorii țin să-și exprime recunoștința față de acad. Coriolan Drăgulescu, care prin prelegerile de chimie anorganică ținute la Facultatea de chimie industrială din București a orientat preocupările autorilor în direcțiile prezentate în acest volum, precum și față de dr. ing. Emil Petrovici, dr. ing. Dan Anghelescu și dr. ing. Emil Danciu pentru discuțiile fructuoase purtate în legătură cu unele capitole.

AUTORII

BCU IAȘI / CENTRUL VECHI LIBRARY

CUPRINS

Introducere 9

Capitolul 1. SOLIDUL NECRISTALIN

1.1. Obținerea solidelor cu structură necristalină 13
1.2. Starea amorfă și starea vitroasă 16
1.3. Factorii care condiționează obținerea sticlei prin subrăcirea topiturilor 21

Capitolul 2. NATURA LEGĂTURILOR CHIMICE ÎN STICLE

2.1. Evoluția ideilor 23
2.1.1. Concepția cristalochimică 23
2.1.2. Rolul cîmpului electrostatic al ionilor 25
2.1.3. Criteriul electronegativității 28
2.1.4. Energia legăturilor chimice 30
2.1.5. Criteriul electronilor *p* 31
2.1.6. Concepția lui R. L. Müller 33
2.2. Abordarea actuală a problemei naturii legăturilor chimice în sticle 35
2.2.1. Metoda de studiere a legăturilor chimice în sticle. . . . 35
2.2.2. Elemente care pot fi obținute în stare vitroasă prin subrăcirea topiturilor 36
2.2.3. Legăturile chimice în sticlele cu B_2O_3 39
2.2.4. Legăturile chimice în sticlele cu SiO_2 47
2.2.5. Legăturile chimice în sticlele cu P_2O_5 57
2.2.6. Legăturile chimice în alte categorii de sticle 61
2.2.6.1. Legăturile chimice în alte sticle oxidice 61
2.2.6.2. Legăturile chimice în sticlele calcogenidice 64
2.2.6.3. Legăturile chimice în sticlele halogenidice 65
2.2.6.4. Legăturile chimice în sticlele salinogenidice. 66
2.2.6.5. Legăturile chimice în sticlele hidrogenidice 68
2.2.6.6. Sticlele organice 70
2.3. Rolul legăturilor chimice în apariția stării vitroase . . 71

BCU UNIVERSITY LIBRARY

Pag.

2.3.1. Preponderența legăturilor σ 71
2.3.2. Rolul structural al „punților" 72
2.3.3. Rolul complex al legăturilor donor-acceptoare 73
2.3.4. Fundamentarea științifică a clasificării sticlelor 74

Capitolul 3. STAREA VITROASĂ PRIN PRISMA STRUCTURII POLIMERE

3.1. Dezordonarea structurii polimere cu creșterea temperaturii 78
3.2. Structura topiturilor obținute în stare vitroasă 82
3.3. Echilibrul structurilor polimere în topitură 105
3.4. Influența echilibrului chimic structural din topitură asupra proprietăților sticlei 110
3.5. Procese care au loc la răcirea topiturilor 116
3.5.1. Transformările structurale care conduc la formarea stării vitroase 116
3.5.2. Creșterea gradului de ordonare a structurii. 124
3.6. Perspectivele cercetării polimerilor anorganici vitroși . . 129

Capitolul 4. SEPARAREA MICROFAZELOR VITROASE ÎN STICLĂ

4.1. Teoria termodinamică a fenomenului 131
4.2. Cauzele separării microfazelor vitroase 134
4.3. Mecanismul și cinetica separării microfazelor vitroase 146
4.4. Importanța practică a separării microfazelor vitroase . 160

Capitolul 5. PROCESE OPTICE ÎN SOLIDUL VITROS

5.1. Interacțiunea radiațiilor electromagnetice cu solidul vitros 165
5.2. Absorbția luminii în sticlă 168
5.3. Comportarea coloranților ionici în sticle 173
5.4. Absorbția luminii prin transfer de sarcină 187
5.5. Echilibrele redox în sticle 193
5.6. Sticlele fotosensibile 201
5.7. Emisia stimulată a luminii în sticle 207

Capitolul 6. URMĂRIREA TRANSFORMĂRILOR STRUCTURALE ÎN STICLE PRIN ANALIZA TERMICĂ ȘI ELECTROTERMICĂ

6.1. Identificarea structurilor vitroase 214
6.2. Urmărirea procesului de ordonare 218
6.3. Urmărirea transformărilor structurale la temperaturi joase 223
6.4. Transformările structurale determinate de istoria topirii . 227

Bibliografie 231
Introduction to the physical Chemistry of the vitreous state (Abstract) . . 239

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Biblioteca Facultății de Silvicultură

INTRODUCERE

Obiectele confecționate din materiale în stare vitroasă au fost utilizate de oameni din cele mai vechi timpuri. La început materialele respective erau de proveniență naturală, astăzi însă ele se produc industrial în cantități de ordinul milioanelor de tone anual. Dacă ne-am referi la materialele vitroase anorganice (sticlele obișnuite) și numai la țara noastră, constatăm că față de 1938, producția industriei noastre a fost în 1969 de peste 11,2 ori mai mare, crescînd respectiv de la 34 260 t/an la 386 500 t/an. (*Anuarul statistic R.S.R.*, 1970, p. 193—195). Trebuie să ținem seama însă că și o bună parte din produșii macromoleculari organici (cauciuc, polistiren etc.) și, așa cum se va arăta în capitolul 1, numeroase alte substanțe se obțin și se utilizează în stare vitroasă. Rezultă că într-o măsură mult mai mare decît ne putem imagina, neavizați fiind, sîntem înconjurați și utilizăm materiale vitroase.

Producția materialelor vitroase este în creștere continuă atît pe plan mondial, cît și în țara noastră. În cincinalul care începe, producția de geamuri, de exemplu, se va dubla, crescînd de la 37,5 milioane m^2 (în echivalent de 2 mm grosime) la 65—70 milioane m^2 (*Directivele Congresului al X-lea al P.C.R.*, p. 34). O creștere substanțială va înregistra și producția altor obiecte de sticlă.

Cifrele menționate se traduc în viață prin intrarea în funcțiune a unor obiective industriale grandioase, cum sînt Combinatul de sticlă din București, Fabrica de geamuri din Buzău, Fabrica de tuburi cinescoape din București și altele, care sînt în proiect sau în diferite faze de execuție.

Paralel cu creșterea cantității are loc și o diversificare neîntreruptă a produselor din materiale vitroase. Deoarece materialele vitroase organice formează obiectul unui număr mare de lucrări, în cele ce urmează ne vom ocupa în general numai de materialele vitroase anorganice, iar diversificarea amintită o vom exemplifica cu cîteva tipuri de sticlă apărute în ultimii ani, pentru a satisface nevoile celor mai diferite și mai actuale domenii ale activității omenești (o mare parte din ele sînt prezentate mai amănunțit în [1] și [2]).

Merită să începem cu sticlele cu rezistență mecanică mărită, tinzînd spre cel puțin o zecime din rezistența mecanică la încovoiere, calculată teoretic pe baza energiei legăturilor chimice. Asemenea piese de

sticlă cu valori ale rezistenţei la încovoiere cuprinse între 100 şi 200 kg/mm² (10 000 — 20 000 kg/cm²) vor putea concura cu succes numeroase alte materiale, inclusiv metalele, lărgind într-un mod încă greu de imaginat domeniul de utilizare al sticlelor. În diferite laboratoare, aceste cifre au fost de pe acum atinse şi chiar depăşite. În acelaşi context merită să amintim plăcile de sticlă elastice realizate în unele laboratoare. Parbrizele realizate din astfel de sticle nu numai că nu se sparg în caz de accident, dar menajează faţa şi capul pasagerilor, ieşind din rame la presiuni nu prea mari.

Produsele vitroceramice obţinute prin cristalizarea controlată a unor sticle cunosc o răspîndire din ce în ce mai largă, de la vîrfuri de rachetă transparente pentru infraroşii pînă la incinte etanşe pentru submarine, care ar putea rezista la adîncimi de două ori mai mari decît cele întîlnite în oceanele planetei noastre. La altă scară, aceste produse îşi găsesc utilizări la fabricarea micromodulelor pentru electronică sau în noua ramură — în dezvoltare — a automaticii, fluidonica.

Au făcut senzaţie la un moment dat şi în prezent îşi găsesc din ce în ce mai multe întrebuinţări sticlele fotosensibile. Unele dintre ele permit obţinerea unor imagini fotografice persistente şi de bună calitate, altele îşi modifică transparenţa în funcţie de intensitatea radiaţiilor incidente. Dintre utilizările mai noi se pot menţiona realizarea hologramelor şi înlocuirea cartelelor perforate pentru introducerea informaţiei în calculatoare prin plăci de sticlă, cu posibilitatea reutilizării nelimitate a pieselor respective.

Au început să fie cunoscute şi aplicate în multe domenii conductoarele de lumină din fibre de sticlă. Laserii din sticlă prezintă, faţă de cei realizaţi cu alte materiale, avantajul unei tehnologii simple şi posibilitatea realizării unor puteri mult mai mari. După cum se ştie [3], reflectoarele laser depuse pe Lună de misiunile „Apollo" sînt construite din piese de sticlă de SiO_2 de mare puritate.

În ultimii ani sînt studiate cu interes sticlele semiconductoare, care îşi găsesc utilizări în electronică sub formă de termistori sau sub formă de pelicule fine care pun în evidenţă aşa-numitul efect Ovshinski.

Desigur nu pot fi omise din această trecere în revistă sticlele utilizate în tehnica nucleară, de la geamuri absorbante de diferite radiaţii şi diverse tipuri de dozimetre pînă la combustibili nucleari sau medii de înglobare a deşeurilor radioactive. Multe dintre aceste tipuri noi de sticle sînt studiate şi în laboratoarele din ţara noastră, pregătindu-se asimilarea industrială a unora din ele.

Este uşor de înţeles că realizarea unor materiale cu proprietăţi atît de diverse şi de interesante nu este posibilă fără eforturi serioase în domeniul cercetării.

De circa 30 de ani, un număr din ce în ce mai mare de cercetători pe plan mondial se concentrează asupra studiului structurii şi proprietăţilor materialelor vitroase. Ponderea deosebit de importantă pe care o au acest gen de cercetări în prezent iese foarte clar în evidenţă din seria

de articole de sinteză publicate recent de cunoscutul specialist Norbert Kreidl [4]. Cel puţin jumătate din lucările citate în aceste articole tratează probleme privind structura diferitelor sticle, inclusiv corelaţia dintre temperatură, structură şi proprietăţi. Un loc important îl ocupă studiile legate de fenomenul nu de mult descoperit al separării microfazelor vitroase. Într-o ordine aproximativă ar urma lucrările consacrate cercetării unei mari varietăţi de sticle cu compoziţii şi proprietăţi diferite şi apoi cele care urmăresc posibilităţile de ameliorare a unor proprietăţi.

Această orientare, care se accentuează mereu, nu surprinde de altfel pe nimeni, ştiut fiind că structura este factorul determinant al tuturor proprietăţilor materialelor. Preocupările în această direcţie nu lipsesc nici la noi în ţară. Ele au fost prezentate sintetic într-o comunicare recentă de către unul din autori [5].

Unele dintre aceste cercetări structurale, privind de exemplu influenţa istoriei topirii sau a istoriei termice asupra proprietăţilor, au o legătură atît de directă cu problemele producţiei, încît cu greu pot fi separate de cercetarea tehnologică, despre care trebuie spus că ocupă de asemenea un loc deosebit de important atît pe plan mondial, cît şi la noi în ţară. După cum se ştie însă, în domeniul stării vitroase cercetările structurale întîmpină dificultăţi deosebit de mari. Ele sînt legate în primul rînd de caracterul dezordonat al structurii vitroase, care determină scăderea eficacităţii tuturor metodelor folosite cu succes în studiul structurilor cristaline. Intervine de asemenea cu o pondere mare faptul că cercetările trebuie efectuate la temperaturi ridicate asupra unor fluide vîscoase sau asupra solidelor. Toate acestea au determinat evoluţia foarte lentă a ideilor privind structura stării vitroase şi persistenţa încă în zilele noastre a multor concepţii confuze, insuficient fundamentate ştiinţific.

Literatura de specialitate în limba română reflectă încă foarte vag ideile noi ce-şi croiesc drum din ce în ce mai larg în concepţiile specialiştilor din toată lumea şi care au condus de fapt la realizările exemplificate sumar mai înainte.

Lucrarea de faţă îşi propune să introducă pe cei interesaţi în problemele structurii vitroase care se încadrează în mod firesc în domeniul chimiei fizice. Autorii au căutat să demonstreze că singura cale care poate asigura înţelegerea corectă a problemelor legate de structura vitroasă a substanţelor anorganice (care formează obiectul lucrării) sau organice este utilizarea consecventă a cunoştinţelor actuale şi a metodelor din chimie, chimie fizică şi fizica corpului solid. Numai în felul acesta se poate ajunge la o concepţie unitară care poate răspunde sau, în multe cazuri, va putea răspunde în viitorul apropiat la toate problemele teoretice sau practice care apar în procesul de producţie şi în utilizarea materialelor vitroase.

CAPITOLUL 1

Solidul necristalin

Marea varietate de substanţe care, datorită structurii lor dezordonate, pot fi incluse în categoria solidelor necristaline prezintă interes, aşa cum s-a arătat mai înainte, pentru cele mai diferite domenii de activitate. Numărul substanţelor care pot fi obţinute în stare necristalină se măreşte neîncetat, datorită înmulţirii metodelor, puse la dispoziţie de tehnica modernă, care pot fi utilizate pentru obţinerea unei structuri dezordonate.

În funcţie de tradiţie sau de diverşi factori, de obicei subiectivi, corpurile necristaline sînt numite fie sticle, fie substanţe amorfe. Precizarea conţinutului acestor noţiuni a devenit în prezent importantă din punct de vedere atît teoretic, cît şi practic.

De asemenea, este interesant de stabilit cauzele care determină ca o serie de substanţe să poată fi obţinute în stare necristalină prin simplă topire şi răcire a topiturilor, pe cînd numeroase altele necesită metode mai puţin comune, devenite accesibile abia de puţin timp.

Numeroasele date acumulate în decursul timpului permit astăzi să se răspundă, în mai mare măsură decît în trecut, la solicitări de felul celor prezentate mai sus.

1.1. Obţinerea solidelor cu structură necristalină

După cum se ştie, sticlele sînt solidele necristaline produse pe cale artificială în cantităţile cele mai mari. Dezordonarea structurilor cristaline se obţine în acest caz cu ajutorul energiei termice prin topire. Posibilitatea păstrării acestei structuri dezordonate în timpul răcirii topiturii pînă la temperatura ordinară depinde de mărimea tendinţei de subrăcire, cu alte cuvinte de posibilitatea răcirii topiturii sub temperatura de topire a cristalelor corespunzătoare, fără a se produce nucleaţia şi cristalizarea. Factorii care determină ca unele topituri să poată fi uşor subrăcite pînă la obţinerea stării vitroase, iar altele mai greu sau de loc, vor fi analizaţi ceva mai departe. Aici este locul să remarcăm că dezordonarea unei

rețele cristaline poate fi realizată și cu ajutorul altor forme de energie [6]. Un astfel de efect al energiei mecanice este de mult cunoscut [7] în legătură cu procese ca polizarea suprafețelor sau măcinarea. Expunerea cristalelor la acțiunea unei unde de șoc are însă un efect mai puternic [6], [8]. Un cristal de cuarț, strivit între două plăci de aluminiu de forța unei explozii, s-a transformat în fragmente, dintre care unele erau transparente, cu o densitate de 2,22 g/cm^3 și un indice de refracție de 1,46. Presiunea maximă a fost estimată la circa 600 de kilobari, iar temperatura rezultată, la mai puțin de 1 200°C. Alte probe au fost supuse acțiunii unor unde de șoc pure. În regiunile unde presiunea a depășit 360 de kilobari (temperatura nedepășind circa 600°C), efectele au fost comparabile cu cele de mai sus, deși cristalele nu au mai fost fragmentate. Probele au devenit roentgen-amorfe și izotrope. Rezultate asemănătoare au fost obținute și pe cristale de albit ($NaAlSi_3O_8$).

Ținînd seama de temperaturile mici dezvoltate, este evident că dezordonarea structurii cristaline se produce în stare solidă. Mecanismul fenomenului nu este încă bine înțeles. Se remarcă faptul că, pornindu-se de la α-cuarț, se obține un solid amorf cu densitate constantă (2,22 g/cm^3) și, în același timp, mai mare decît a sticlei obținute prin topire (2,205 g/cm^3). Pe de altă parte, pornindu-se de la sticla de cuarț după o presare la circa 200 de kilobari, densitatea ei crește la 2,61 g/cm^3.

Influența amorfizantă a șocurilor mecanice puternice a fost observată și în natură. În craterele provocate de micrometeoriți, pe probele de roci lunare aduse de nava „Apollo-12" au fost observate și urme de sticlă. Este evident că în asemenea cazuri nu poate fi exclusă posibilitatea încălzirii regiunii lovite pînă la topire.

Este neîndoielnic faptul că energia mecanică determină apariția unui mare număr de defecte în rețeaua cristalină. Cînd concentrația defectelor depășește o anumită limită, ordinea la distanță dispare.

Efecte asemănătoare se obțin și la expunerea cristalelor la acțiunea radiațiilor neutronice. Se știe că neutronii pot transmite direct nucleelor, cantități mari de energie care determină părăsirea nodurilor ocupate în rețea, pătrunderea în interstiții, modificarea distanțelor dintre particule și a unghiurilor legăturilor chimice.

O dată cu dezvoltarea tehnicii nucleare s-au acumulat date privind efectele radiațiilor neutronice asupra diferitelor materiale. Astfel, toate modificațiile cristaline ale SiO_2 expuse la doze mari de radiații (de ordinul a 10^{18}—10^{20} neutroni pe cm^2) își micșorează treptat densitatea pînă la o valoare-limită de 2,26 g/cm^3 [6], [9], [10]. O probă de cristal care prin iradiere a ajuns la această densitate și este supusă apoi unui tratament termic la 1 100°C își modifică din nou densitatea, ajungînd în cele din urmă la 2,205 g/cm^3, valoare corespunzătoare sticlei de cuarț obținute prin topire. Același tratament termic aplicat unui cristal iradiat cu o doză mai mică de neutroni conduce la creșterea densității, adică la dispariția treptată a defectelor induse. Pe de altă parte, iradierea cu neutroni a sticlei de cuarț are ca efect densificarea ei.

Unele date asupra modificărilor structurale ce au loc se pot deduce din curbele de distribuţie radială a densităţii electronilor (fig. 1) în sticla de cuarţ şi în cuarţul cristalin iradiat cu neutroni [11], [12]. Curbele arată că distanţa Si—O este practic aceeaşi în ambele produse (1,61 Å). Unghiurile Si—O—Si sînt însă mai mici în cazul probei obţinute prin

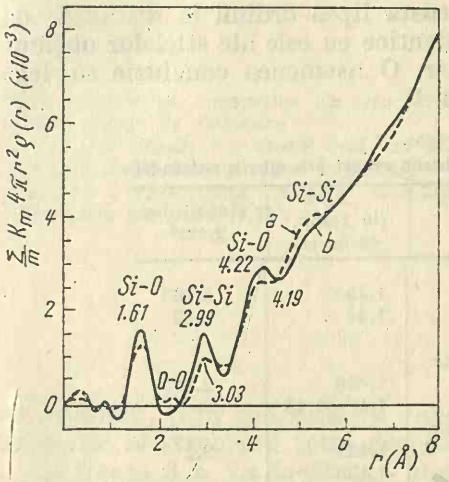


Fig. 1. — Distribuţia radială a densităţii electronilor: *a* — în sticla de cuarţ; *b* — în cuarţul cristalin iradiat cu neutroni [11, 12].

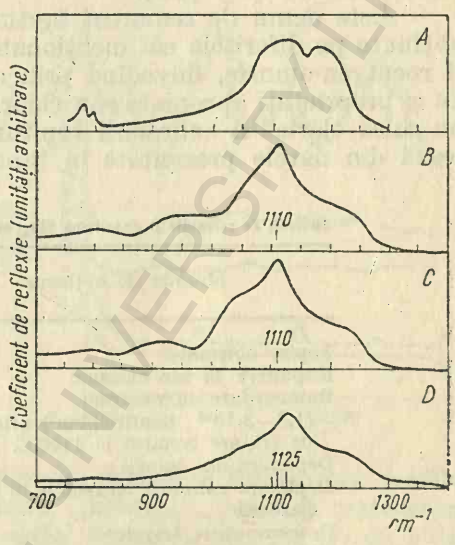


Fig. 2. — Spectrele de reflexie în infraroşu: *A* — cuarţ; *B* — cuarţ iradiat cu neutroni; *C* — sticlă de SiO_2 iradiată; *D* — sticlă de SiO_2 neiradiată [11].

iradiere (138 faţă de 142°) şi de asemenea distanţa Si—Si (de la 3,00 la 2,99 Å). În sferele de coordinare mai depărtate de atomul central de siliciu se produce însă o afînare a structurii. Se consideră că acţiunea neutronilor poate fi comparată cu cea a unor încălziri locale („vîrfuri termice" cu temperaturi de ordinul a 10^4°K), care provoacă dezordonarea structurii. Curbele de reflexie în infraroşu (fig. 2) pun în evidenţă atît marea asemănare a structurii produselor obţinute prin iradiere din cuarţ cristalin şi din sticla de cuarţ, cît şi faptul că totuşi structurile nu sînt identice. Deplasarea maximului spre lungimi de undă mai mari (de la 1 125 la 1 110 cm^{-1}) este analogă cu cea observată în cazul expunerii sticlei de cuarţ la presiuni foarte mari.

Un alt mod eficace de a forţa barierele ce se opun formării stării necristaline din topituri constă în trecerea prin faza de vapori. Evaporarea conduce la structura cea mai dezordonată posibilă, pornind de la care cristalizarea necesită, în principiu, cea mai lungă cale. Ridicînd de-a lungul acestei căi o serie de bariere suplimentare, se pot realiza condiţii în care chiar şi cele mai uşor cristalizabile solide — metalele — pot

fi obţinute în stare necristalină, deşi uneori aceasta este stabilă numai la temperaturi foarte joase. Un număr de astfel de tehnici sînt descrise în lucrarea [6].

În sfîrşit, trebuie menţionat şi faptul de mult cunoscut că unele reacţii în soluţie conduc la produşi în stare necristalină, ca şi unele procese electrochimice [6], [13].

Este demn de remarcat faptul că de cele mai multe ori produsele obţinute pe diferitele căi menţionate mai sus, nu numai că sînt izotrope şi roentgen-amorfe, dovedind prin aceasta lipsa ordinii la distanţă, dar au şi proprietăţi apropiate sau chiar identice cu cele ale sticlelor obţinute pe calea clasică a subrăcirii topiturilor. O asemenea concluzie se degajează din datele prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Indicele de refracţie şi densitatea SiO_2 necristalin obţinut prin diferite metode [6]

Metoda de obţinere	n_D (la temp. camerei)	Densitatea g/cm³
Topire obişnuită	1,458	2,203
Expunere la şoc mecanic	1,46	2,22
Bombardare cu neutroni ($1{,}8-3.10^{20}$ neutroni/cm²) urmată de tratare termică la 1100°C.	1,458	2,205
Depunere din soluţie	1,40—1,45	—
Depunere catodică cu reacţie în fază gazoasă	1,455	2,2
Descompunere termică	1,430	—
Hidroliza vaporilor	1,458	2,202

După cum se ştie, cînd se discută despre structura produselor obţinute prin alte metode decît topirea, se utilizează de obicei termenul amorf. În ultimul timp însă, pe baza unor rezultate ca cele prezentate mai sus, unii cercetători pun în discuţie conţinutul noţiunilor „amorf" şi „vitros". Specialiştii din domeniul sticlei, constatînd în multe cazuri identitatea proprietăţilor, tind să folosească în mod preferenţial termenul de stare vitroasă, chiar şi atunci cînd se referă la pelicule metalice necristaline. Pe de altă parte, s-a demonstrat experimental [11] că structura unor elemente în stare „amorfă" obţinute prin diferite metode, inclusiv prin depunere din vapori în vid, este caracterizată prin existenţa unor lanţuri sau benzi, necorespunzînd deci sensului strict al cuvîntului.

Din aceste motive au devenit actuale preocupările pentru precizarea acestor noţiuni în scopul utilizării lor cît mai adecvate.

1.2. Starea amorfă şi starea vitroasă

O încercare interesantă de a rezolva această problemă se datoreşte lui W.A. Weyl şi E.C. Marboe [7], [11]. Ei încearcă, pe baza conceptului de „profil energetic", să elaboreze imagini intuitive ale stării ener-

getice corespunzătoare diferitelor grade de ordonare. În acest scop se obișnuiește să se reprezinte grafic variația energiei potențiale în interiorul solidului în funcție de distanța de la suprafață. În figura 3 *a* și *b* se prezintă asemenea profile energetice pentru cristalul ideal și pentru un cristal real cu defecte. În cazul unor substanțe necristaline, obținute,

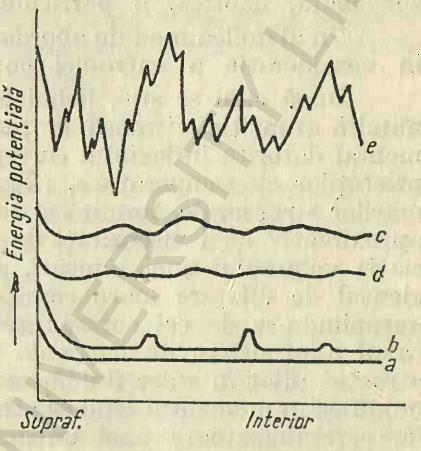


Fig. 3. — Profilele energetice ale structurilor cu diferite grade de ordonare:
a — cristal ideal; *b* — cristal real, cu defecte; *c* — sticlă obținută prin răcire rapidă; *d* — sticlă recoaptă; *e* — substanță „amorfă" obținută prin condensarea vaporilor [7,71].

de exemplu, prin condensarea vaporilor pe suprafețe foarte reci, profilul energetic al structurii total dezordonate, „haotice", poate fi reprezentat ca în figura 3 *e*. La încălzirea unor astfel de substanțe, uneori cu puțin deasupra temperaturii la care a avut loc condensarea vaporilor, se produce de obicei cristalizarea, adeseori într-un mod violent, exploziv. În urma acestui fenomen, profilul energetic se apropie de cel al unui cristal cu defecte. Este evident că această structură haotică reprezintă o stare-limită care se obține în condiții extreme din cauza tendinței foarte mari de ordonare a substanțelor respective. Este probabil că profilul energetic din figura 3 *e* corespunde cel mai bine unei structuri cu adevărat amorfe.

În cazul unei substanțe din care se poate obține sticlă prin subrăcirea topiturii, profilele energetice sînt imaginate ca în figura 3 *c* și *d*. Prin scăderea temperaturii și prin tratamente termice adecvate se evidențiază tendința spre un echilibru structural, ceea ce se traduce prin scăderea variațiilor energiei potențiale de la un punct la altul în interiorul structurii și prin apropierea profilului energetic de linia dreaptă a unui cristal perfect. Este evident însă că, în general, nivelul profilului energetic al unei sticle chiar la echilibru structural rămîne deasupra celui al cristalului.

Se poate deduce destul de ușor că starea haotică și starea structurală de echilibru a unei sticle tratate termic reprezintă două limite între care trebuie să se încadreze toate structurile necristaline în funcție de gradul de ordonare respectiv. Între aceste limite își găsesc loc atît substanțele care în condițiile condensării din vapori formează lanțuri sau benzi

depărtîndu-se de starea haotică, cît şi sticlele călite care în funcţie de intensitatea răcirii sînt mai mult sau mai puţin depărtate de starea de echilibru a structurii dezordonate.

Apare ideea că noţiunea de „amorf" se potriveşte cu adevărat numai pentru desemnarea structurii solidelor cu o aranjare complet dezordonată, haotică, a particulelor componente.

Un al doilea mod de abordare a acestei probleme se bazează pe luarea în consideraţie a entropiei configuraţionale.

După cum se ştie, lichidelor subrăcite le este caracteristică o aşa-numită tranziţie vitroasă la temperatura Tg, uşor măsurabilă experimental datorită inflexiunii corespunzătoare pe curbele de variaţie a proprietăţilor cu temperatura, (T_g fiind temperatura începutului transformărilor structurale, numită şi temperatura de vitrifiere, care corespunde aproximativ unei viscozităţi de 10^{13} poise). Urmărind, de exemplu, variaţia volumului unei topituri, se constată că la temperatura T_g coeficientul de dilatare mare corespunzător lichidelor se micşorează rapid, apropiindu-se de cel corespunzător solidelor cristaline. În principiu, în cazul unui sistem de particule între care se exercită anumite forţe de atracţie, aflat în stare fluidă, modul de variaţie a volumului la răcire se modifică în momentul cînd se atinge o stare configuraţională fundamentală, corespunzătoare unei împachetări compacte dezordonate. Gibbs şi Di Marzio [14] arată că este vorba de o tranziţie de ordinul doi care are loc la o temperatură T_2, la care, teoretic, entropia configuraţională se anulează, datorită rearanjărilor structurale*. Aceste rearanjări structurale determină modificarea proprietăţilor, care, după cum se ştie, prezintă caracterul unui proces molecular de relaxare.

Probabilitatea unor astfel de rearanjări rezultă din ecuaţia dedusă de Adam şi Gibbs [15]:

$$W_T = A \exp \frac{-C}{TS_c}, \qquad (1)$$

în care W_T este probabilitatea tranziţiei de la o configuraţie la alta, A un factor de frecvenţă, C o constantă care conţine termenul $\Delta\mu$ cu semnificaţia unei energii potenţiale ce se opune rearanjării, T temperatura absolută, iar S_c entropia configuraţională a lichidului.

Ecuaţia (1) pune în evidenţă faptul că, atît timp cît C are o valoare finită, sistemul nu poate ajunge la situaţia în care entropia configuraţională este nulă printr-un proces de răcire cu o durată finită.

Rezultă că, în realitate, la duratele obişnuite ale procesului de răcire (ore sau cel mult zile) nu se poate atinge starea configuraţională fundamentală cu $S_c=0$. Din acelaşi motiv, T_g (valoare experimentală) nu este egală cu T_2 (valoare teoretică), ci mai mare. Diferenţa va fi cu atît

* Transformările structurale ce se petrec în topitură în timpul răcirii pînă la temperatura T_2 sînt discutate mai pe larg în secţiunea 3.4.1.

mai mare, cu cît bariera energetică ce se opune rearanjării este mai mare. Se deduce că sticlele reale vor avea o entropie configurațională „reziduală" cu atît mai mare, cu cît rearanjarea structurii întîmpină la răcire dificultăți mai mari.

Entropia reziduală poate fi apreciată pe baza raportului T_g/T_2. Cea mai directă cale de determinare a acestui raport o constituie măsurătorile calorimetrice. Folosind probe de sticlă răcite brusc de la temperatura T_g și probe cristalizate de aceeași compoziție la 0°K o dată cu dispariția vibrațiilor termice, devine posibilă relația

$$\Delta S_0 = (S_{\text{sticlă}} - S_{\text{cristal}}) = S_c(T_g), \tag{2}$$

care permite obținerea entropiei configurationale la temperatura T_g. Pe de altă parte, deoarece $\Delta C_p = C_p$ topitură $- C_p$ sticlă reprezintă partea configurațională a căldurii specifice, rezultă

$$S_c(T_g) = \int_{T_2}^{T_g} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT. \tag{3}$$

Determinînd calorimetric $S_c(T_g)$ și ΔC_p, se poate ajunge astfel la raportul T_g/T_2 *. Asemenea măsurători au fost făcute pentru cîțiva polimeri organici. În cazul sticlelor anorganice cu mai mulți componenți apar complicații, deoarece valoarea măsurată cuprinde și entropia de amestecare. De altfel pentru aceste sticle asemenea date lipsesc total în prezent.

Din aceste motive s-au căutat alte căi de estimare cel puțin semicantitativă a raportului T_g/T_2. O astfel de cale utilizează datele referitoare la variația cu temperatura a viscozității, a conductivității electrice sau a relaxării dielectrice. Astfel, după Adam și Gibbs [15], în ecuația (1), în cazul cînd la $T = T_2$ entropia configurațională devine nulă, aceasta din urmă poate fi înlocuită prin expresia

$$S_c(T) = \Delta C_p \ln T/T_2, \tag{4}$$

în care ΔC_p este diferența dintre capacitatea calorică a topiturii la T^0 și a sticlei la temperatura T_2. În felul acesta devine posibilă determinarea temperaturii T_2 cu ajutorul binecunoscutei ecuații Vogel — Tammann — Fulcher :

$$\eta\left[\subset \frac{1}{W_T}\right] = A_\eta \exp\left(\frac{k_\eta}{T - T_2}\right), \tag{5}$$

în care η este viscozitatea, $k_\eta = C/\Delta C_p$. Angell [17] arată că în mod concret T_2 se obține reprezentînd $\ln\eta$ în funcție de $1/(T - T_2)$ și alegînd pentru T_2 valoarea care conduce la liniarizarea optimă (el menționează și alte metode). Faptul că aceeași valoare T_2 poate fi obținută și pe baza

* În secțiunea (3.4.1) se arată, pe baza datelor lui Miller [16], că relația (2) este aproximativă, așa încît raportul Tg/T_2 obținut pe această cale nu poate fi decît aproximativ.

măsurătorilor de conductivitate sau de relaxare dielectrică arată în mod convingător că avem de-a face cu o constantă termodinamică a substanței respective.

Relația (4), scrisă sub forma S_c (rezidual) $= \Delta C_p \ln T_g/T_2$, confirmă faptul că, atunci cînd ΔC_p poate fi considerat constant (ceea ce se întîmplă frecvent), entropia configurațională reziduală, adică de fapt abaterea stării reale față de starea ideală cu $S_c=0$, poate fi apreciată cu ajutorul raportului T_g/T_2.

Folosind date proprii și date din literatură, Angell calculează cu o aproximație satisfăcătoare pentru scopuri calitative valorile raportului de mai sus pentru o serie de sticle de compoziții diferite. Astfel, pentru sticle din azotat de calciu hidratat sau amestec de azotat de calciu și de potasiu, găsește valori între 1,04 și 1,07, pentru sticla din B_2O_3 1,30, pentru sticla pyrex 7740 1,33, pentru o sticlă silico-calco-sodică 1,53, iar pentru o sticlă silico-sodică (75% SiO_2 și 25% Na_2O) 1,82.

Cele expuse mai sus conduc la concluzia că starea configurațională fundamentală are o semnificație deosebită pentru starea vitroasă. Starea cu entropie configurațională nulă poate fi considerată drept starea vitroasă cu cel mai înalt grad de ordonare, adică cea mai apropiată din punct de vedere termodinamic de starea cristalină, față de care diferă numai prin entropia de cristalizare. La cealaltă extremitate, din punctul de vedere al gradului de ordonare, ar sta o structură corespunzătoare unei dezordini ideale, de tipul celei atribuite gazelor. O astfel de structură-limită, care ar trebui să corespundă, la o compoziție dată, solidului cu entropia configurațională maximă, ar putea fi considerată cu adevărat amorfă.

În felul acesta rezultă că sfera noțiunii de stare vitroasă este foarte largă, cuprinzînd toate sticlele obținute prin subrăcirea topiturilor și o bună parte din solidele obținute prin celelalte metode discutate în paginile precedente. Starea amorfă, fiind o stare-limită, se obține mult mai rar și tot așa de greu ca și starea-limită cu entropie configurațională nulă.

Se poate remarca buna concordanță a acestor concluzii cu cele deduse pe baza profilelor energetice folosite de Weyl și Marboe. Mai apar însă și alte cîteva concluzii, care merită să fie reținute încă de pe acum.

Astfel Gutzov [18], pe baza deducțiilor proprii și a datelor furnizate de alți autori [19], demonstrează că temperatura T_g determinată experimental depinde de gradul de polimerizare a structurii respective. Datele experimentale au fost obținute cu ajutorul unei sticle organice (polistirol) la care s-a putut modifica gradul de polimerizare, păstrînd neschimbată compoziția chimică. Ca și alți autori [20], Gutzow deduce relația simplă

$$\frac{1}{T_g} = a + \frac{b}{\overline{p}}, \qquad (6)$$

în care $\overline{p}$ este gradul de polimerizare mediu.

Pornind de la cele de mai sus, diferențele dintre valorile rapoartelor T_g/T_2 găsite pentru diferite sticle pot fi explicate într-o primă aproximație prin diferențele dintre structurile polimere ale sticlelor respective, generate de particularitățile legăturilor chimice. Așa cum se va arăta în secțiunea 1.3 și mai amănunțit în secțiunea 3.4, procesul transformărilor structurale la răcirea topiturilor este complex și influențat de numeroși factori. De aceea, chiar la aceeași compoziție, solidul vitros poate avea, în funcție de condițiile de obținere, o infinitate de structuri, care conduc la valori diferite ale entropiei configurationale între cele două limite extreme ale gradului de ordonare.

1.3. Factorii care condiționează obținerea sticlei prin subrăcirea topiturilor

Solidele necristaline produse industrial în cantitățile cele mai mari sînt sticlele obținute pe calea răcirii topiturilor. Din aceste motive, în cele ce urmează ele vor forma în permanență obiectul central al expunerii.

După cum se știe, un lichid subrăcit (răcit sub temperatura de solidificare) este în general foarte nestabil, o ușoară intervenție din afară (de exemplu agitarea) determinînd cristalizarea rapidă a întregii mase. Există totuși o serie mare de lichide (topituri) care sînt deosebit de stabile în stare subrăcită, așa încît pot ajunge fără să cristalizeze pînă la temperatura T_g, adică pînă la rigidizare. Stabilirea cauzelor care determină o asemenea diferențiere în comportarea lichidelor la subrăcire prezintă un deosebit interes științific și practic și constituie de mult timp obiectul preocupărilor unui mare număr de cercetători.

Aici vor fi enumerate numai cîteva din direcțiile în care s-a concentrat atenția cercetătorilor, dintre care unele vor fi tratate mai profund în capitolele următoare.

În mod justificat se acordă o atenție deosebită înțelegerii modului în care natura legăturilor chimice influențează tendința de subrăcire în stare vitroasă. Legăturile chimice determină atît structura, cît și toate proprietățile corpurilor în orice stare de agregare. De aceea este de așteptat ca pe această cale să se obțină rezultatele cele mai complete și generale.

Evoluția ideilor și a cunoștințelor actuale, expuse în capitolul 2, arată că, într-adevăr, aceste așteptări sînt confirmate.

Structura topiturilor, care în mod inevitabil trebuie să fie strîns corelată cu cea a sticlelor pe care le generează, a focalizat de asemenea atenția cercetătorilor. Progresele în această direcție au fost lente și au început să se înregistreze rezultate promițătoare abia în ultimii ani, cînd din ce în ce mai mulți cercetători admit natura polimeră atît a topiturilor, cît și a sticlelor și le tratează prin prisma acestei concepții. Pe această bază se pot interpreta și înțelege destul de aprofundat și de clar tran-

sformările structurale care au loc în topitură în timpul răcirii pînă la T_g (capitolele 3 şi 4).

În numeroase lucrări se scoate în evidenţă de asemenea importanţa factorului cinetic în procesul de obţinere a sticlei. Într-adevăr, ţinînd seama că la răcirea topiturii transformările structurale au în mod firesc drept obiectiv final ordonarea într-o reţea cristalină, este normal ca viteza procesului de ordonare şi viteza scăderii temperaturii să aibă roluri hotărîtoare în obţinerea unui solid necristalin (capitolul 3).

În sfîrşit, există încercări de corelare a tendinţei de formare a sticlei prin subrăcirea topiturilor cu temperatura de topire a solidului cristalin corespunzător, cu mărimea energiei necesare pentru dezordonarea reţelei cristaline respective şi altele.

Trebuie să subliniem însă de pe acum că, aşa cum sperăm că se vor convinge şi cititorii (care eventual nu sînt încă convinşi), toate aspectele enumerate mai sus, precum şi multe alte fenomene şi proprietăţi specifice sticlelor, pot fi înţelese şi interpretate pornind numai de la natura legăturilor chimice în substanţele care interesează şi de la structura ce rezultă datorită particularităţilor acestor legături.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 2

Natura legăturilor chimice în sticle

Utilitatea abordării problemelor stării vitroase pornind de la natura legăturilor chimice în substanțele care formează sticle a fost subliniată de către autori mai întîi în cadrul unei comunicări * și apoi într-o serie de articole [5], [21], [22]. Fertilitatea acestui mod de abordare, noua lumină ce se proiectează asupra a numeroase fenomene și proprietăți pînă acum insuficient înțelese și posibilitățile de generalizare ce apar au determinat prezența și extinderea acestui capitol.

2.1. Evoluția ideilor

Ideile privind natura legăturilor chimice în sticle și modul cum acestea determină posibilitatea obținerii stării vitroase au evoluat, cu un anumit decalaj, o dată cu concepțiile generale ale chimiștilor asupra legăturilor chimice. În decursul timpului, diverși cercetători au acordat ponderi diferite anumitor aspecte mai mult sau mai puțin generale. Astfel au apărut o serie de concepții care abordează de pe poziții diferite aceeași problemă. Deși astăzi unele dintre ele par prea înguste sau chiar depășite, deosebita complexitate a sticlelor din punctul de vedere atît al compoziției, cît și al naturii legăturilor chimice le fac utile în ansamblu. Fiecare contribuie în măsură mai mare sau mai mică la scoaterea în evidență a anumitor aspecte și la fondul comun de cunoștințe, care tinde, în prezent, să ofere o bază aproape completă pentru înțelegerea naturii stării vitroase.

2.1.1. *Concepția cristalochimică*

La începutul secolului nostru, cristalochimia înregistra succese evidente. De aceea este explicabilă tendința de a o utiliza și la studierea stării vitroase. După cum se știe [23]—[26], în cristalochimie ionii sînt

* P. Baltă și E. Baltă, *Periodicitatea elementelor și starea vitroasă*, comunicare la sesiunea festivă „Mendeleev", Universitatea București, septembrie 1969.

tratați ca niște sfere rigide purtătoare de sarcini pozitive sau negative, care tind să se aranjeze cît mai compact. Ca urmare, sînt luate în considerare în special proprietățile geometrice ale ionilor. Deși pe o asemenea bază nu s-a putut pătrunde prea mult în esența fenomenelor, s-au făcut totuși unele observații și s-au stabilit o serie de fapte a căror valabilitate este recunoscută și astăzi.

În acest sens, în 1926 au devenit cunoscute lucrările lui Goldschmidt, care a demonstrat că pentru reprezentarea ordinii apropiate în sticle pot fi folosite aceleași reguli ca și la cristale. El a observat că în cazul oxizilor simpli există o corelație între tendința de a forma sticle și raportul dintre dimensiunea cationului și cea a oxigenului. Ca urmare, oxizii la care raportul $R_c/R_a \simeq 0{,}3$ au fost numiți formatori de sticlă. La un asemenea raport al razelor ionice rezultă din considerații pur geometrice o coordinare tetraedrică și astfel tetraedrul a fost recunoscut drept unitate structurală de bază a stării vitroase.

Ideile lui Goldschmidt au fost utilizate și dezvoltate de Zachariasen, care în 1932 dezvoltă o teorie prin care epuizează toate posibilitățile cristalochimiei. El pornește de la ideea că forțele interatomice dintr-o sticlă oxidică trebuie să fie asemănătoare cu cele din cristalul de aceeași compoziție. Caracterul dezordonat al structurii sticlei (lipsa ordinii la distanță) conferă acesteia un surplus de energie internă față de structura cristalului corespunzător. Această diferență de energie internă nu poate fi prea mare, deoarece ar conduce la cristalizarea rapidă. Pentru a satisface această condiție trebuie să se admită că în sticlă există aceleași poliedre de coordinare ca și în cristal, iar legăturile dintre poliedre sînt asemănătoare. Dezordonarea fără o creștere importantă a energiei interne se poate produce numai printr-o orientare relativă diferită a poliedrelor în sticlă față de cristal. Nu orice structură permite o asemenea dezordonare fără o apropiere prea mare a cationilor, însoțită, datorită forțelor de respingere ce apar, de o creștere considerabilă a energiei interne.

În felul acesta, Zachariasen a ajuns la formularea regulilor care-i poartă numele, și anume:

a) un atom de oxigen trebuie să fie legat cu cel mult doi cationi;

b) numărul de atomi de oxigen care înconjură un cation trebuie să fie mic sau, în formulare mai actuală și mai concretă, numărul de coordinare trebuie să fie 3 sau 4;

c) poliedrele de oxigen se leagă între ele prin vîrfuri și nu prin muchii sau fețe;

d) cel puțin trei din vîrfurile poliedrelor trebuie să fie legate de alte poliedre.

Aceste reguli delimitează perfect cei cîțiva oxizi cunoscuți în acea perioadă ca formatori de sticlă în stare pură și avansează ideea că în sticle trebuie să existe o rețea tridimensională dezordonată.

Trecînd la sticle mai complexe regulile se modifică în felul următor :

1) concentraţia cationilor coordinaţi cu 3 sau 4 atomi de oxigen trebuie să fie considerabilă ;

2) tetraedrele sau triunghiurile trebuie să se lege numai prin vîrfuri ;

3) unii atomi de oxigen trebuie să fie legaţi numai de doi asemenea cationi şi să nu se poată lega de alţii.

Oxizii care satisfac aceste reguli pot forma reţele spaţiale şi au primit denumirea de formatori de reţea. Oxizii care, deşi intră în compoziţia sticlei, nu pot contribui la construirea reţelei spaţiale deoarece nu satisfac regulile de mai sus, au fost denumiţi modificatori de reţea. Cationii introduşi prin astfel de oxizi determină desfacerea unora din legăturile dintre vîrfurile tetraedrelor, făcînd să apară în reţea nişte „goluri" în care se stabilesc, distribuindu-se la întîmplare. Astfel se ajunge la constatarea că în structura sticlei există două feluri de atomi de oxigen : unii care leagă vîrfurile a două tetraedre formînd „punţi" (puntaţi), iar alţii formînd vîrful unui tetraedru de care se leagă un cation modificator (oxigen nelegat în punte sau „nepuntat", dacă acceptăm termenul franţuzesc *non ponté*).

La scurt timp (în 1934), studiile roentgenografice ale lui B.E. Warren şi colab. par să confirme modelul lui Zachariasen atît pentru sticle de SiO_2, cît şi pentru sticlele binare silico-sodice. Tot atît de devreme au apărut şi lucrări critice care reliefau diferite lipsuri ale concepţiei expuse mai sus (ele sînt prezentate suficient de dezvoltat în lucrarea lui Rawson [26], p. 18—19).

Concepţia cristalochimică elaborată cu deosebită acurateţe de Zachariasen a fost foarte bine primită de specialiştii din domeniul sticlei, avînd însă o influenţă contradictorie asupra evoluţiei cercetărilor structurale. Pe de o parte, ea a oferit un model uşor accesibil şi care permite interpretarea facilă, în primă aproximaţie, a celor mai multe proprietăţi şi fenomene. Pe de altă parte însă, caracterul prea restrictiv şi în aparenţă foarte logic al regulilor se pare că a frînat entuziasmul cercetătorilor. Din aceste motive, abia într-un răstimp de aproape 40 de ani s-au acumulat suficiente date pentru a se ajunge la o recunoaştere aproape unanimă a caracterului limitat al acestei concepţii.

Concepţia cristalochimică dezvoltată şi perfecţionată de numeroşi cercetători a reuşit, în ciuda bazei de plecare modeste şi a imposibilităţii de a da explicaţii profunde, să stabilească o serie de fapte considerate valabile şi în prezent.

2.1.2. *Rolul cîmpului electrostatic al ionilor*

Cristalochimia operînd cu ioni, în primă aproximaţie sferici, ia în consideraţie raza ionică, sarcina electrică a ionilor şi apoi deformarea lor datorită polarizării.

Dietzel [27], în 1942, a avut ideea de a corela intensitatea cîmpului electrostatic al ionilor cu tendinţa de a forma sticlă şi cu unele proprietăţi ale sticlelor. În felul acesta se iau în considerare simultan atît proprietăţile geometrice, cît şi cele electrice ale ionilor.

Notînd cu Z_c sarcina (valenţa) cationului, cu Z_a sarcina anionului, cu e sarcina electrică elementară ($e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ unităţi electrostatice în sistemul CGS) şi cu a distanţa dintre centrele celor doi ioni, forţa coulombiană care acţionează între ioni F_c se poate exprima prin relaţia

$$F_c = \frac{Z_a e \; Z_c e}{a^2} = \frac{Z_a \; Z_c \; e^2}{a^2}. \qquad (7)$$

În sticlele oxidice $Z_a = 2$, aşa încît relaţia (7) se poate scrie

$$F_c = e^2 Z_a \frac{Z_c}{a^2} = (4{,}8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2 \frac{Z_c}{a^2} = 46{,}08 \cdot 10^{-20} \frac{Z_c}{a^2} \text{ dyne}. \qquad (8)$$

Pe această bază a ales Dietzel drept măsură a cîmpului electrostatic al cationilor raportul Z_c/a^2. Valorile calculate [25] pentru ionii prezenţi mai frecvent în sticle sînt prezentate în tabela 2. Se poate constata că ionii formatori de reţea au un cîmp electrostatic foarte intens, de obicei peste $1{,}0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$, mai ales în comparaţie cu ionii alcalini şi alcalino-teroşi recunoscuţi drept modificatori de reţea. Diferenţierea ionilor pe baza intensităţii cîmpului electrostatic nu este însă netă. Numeroşi ioni cu cîmpuri electrostatice mai slabe (între circa 0,8 şi circa 1,2) au un rol intermediar, integrîndu-se uneori în reţea, iar alteori acţionînd ca modificatori. În unele cazuri, cînd raportul R_c/R_a are valori convenabile, ionii îşi pot modifica numărul de coordinare şi, ca urmare, se schimbă intensitatea cîmpului electrostatic (datorită schimbării distanţei interionice a), precum şi rolul ionilor respectivi în sticlă.

Aceste constatări au condus şi la o primă încercare de a înţelege diferenţierea ionilor în ceea ce priveşte rolul lor în procesul de formare a sticlei. Cationii mici, cu cîmp electrostatic intens, formează poliedre de coordinare mici, stabile chiar şi în topituri. Prin unirea vîrfurilor acestora se formează reţele şi agregate complexe care se ordonează greu la răcire. În cazul cînd diferenţa dintre intensităţile cîmpurilor electrostatice ale diverşilor cationi prezenţi este mare, se realizează o suficient de bună vitrifiere (de exemplu silicaţii alcalini). Dacă diferenţa este mică, sticlele se pot obţine numai printr-o răcire energică (cazul silicaţilor alcalino-teroşi).

Modul de calcul arătat mai sus nu permite obţinerea intensităţii cîmpului electrostatic cu o precizie prea mare, datorită în special dificultăţilor în stabilirea distanţelor interionice. Cu toate acestea, abordarea problemelor stării vitroase prin prisma intensităţii cîmpurilor electrosta-

tice ale ionilor componenţi a reprezentat un progres considerabil, permiţînd înţelegerea mai profundă a multor fenomene complicate şi deschizînd noi perspective. În contextul acestui capitol nu putem decît să amintim despre ideile noi aduse în probleme ca formarea compuşilor chimici în sistemele binare silico-alcaline, influenţa diverşilor ioni asupra temperaturii de topire, a coeficientului de dilatare termică şi altele. Multe dintre aceste aspecte sînt expuse pe larg într-un mod actualizat în lucrarea lui Weyl şi Marboe [7].

Tabela 2

Unele proprietăţi ale ionilor întîlniţi mai frecvent în sticlele industriale

Cationul	R_i Å	NC	Z/a^2 $10^{16}cm^{-2}$	Electro-negativi-tatea	Energia de disociere a MO kcal	Energia de legătură M—O kcal	Energ. leg. T_f kcal/mol °K	Polariza-bilitatea
Li^+ *m*	0,78	4	0,23	1,0	144	36		0,03
Na^+ *m*	0,98	6	0,19	0,9	120	20		0,24
K_+ *m*	1,33	9	0,13	0,8	115	13		1,00
Rb^+ *m*	1,49	10		0,8	115	12		1,50
Cs^+ *m*	1,65	12		0,7	114	10		2,40
Be^{2+} *i*	0,34	4	0,86	1,5	250	63		0,01
Mg^{2+} *m*	0,78	6	0,45	1,2	222	37	0,013	0,10
Ca^{2+} *m*	1,06	8	0,33	1,0	257	32	0,011	0,60
Sr^{2+} *m*	1,27	8	0,28	1,0	256	32		0,90
Ba^{2+} *m*	1,43	8	0,24	0,9	260	33	0,015	1,69
B^{3+} *f*	0,20	3 4	1,63 1,34	2,0	356	119 89	0,164 0,122	
Al^{3+} *f*	0,57	4	0,96	1,5	402	79—101		
m		6	0,84		317	53—67		
Ga^{3+}	0,62			1,6	267	45		
Si^{4+} *f*	0,39	4	1,57	1,8	424	106	0,053	
Ge^{4+} *f*	0,44	4	1,46	1,8	431	108	0,078	
Sn^{4+}	0,71	4		1,8	278	46		
Pb^{2+}	1,32	8	0,27	1,8	145			3,6
Pb^{4+}	0,84	4		1,8	232			
P^{5+} *f*	0,34	4	2,08	2,1	442	88—111	0,104—	
As^{5+} *f*	0,46	4	1,77	2,0	349	70—87	0,131	
Sb^{5+} *f*	0,63	4	1,47	1,9	339	68—85		
Ti^{4+} *i*	0,64	6	1,25	1,5	435	73	0,034	
Zr^{4+}	0,87	6	0,78	1,4	485	81	0,023	
V^{5+}	0,40(?)	5	1,70	1,6	449	90—112	0,095— 0,119	
Mn^{2+}	0,91	6	0,40	1,5				
Fe^{2+}	0,83	6	0,52	1,8				
Co^{2+}	0,82	6	0,53(?)	1,8				
Zn^{2+}	0,83	4	0,59(?)	1,6	144	36		0,5

2.1.3. *Criteriul electronegativității*

Celebra lucrare a lui L. Pauling [28], apărută în primă ediție în 1939, și-a făcut simțită influența destul de repede și în domeniul sticlei, datorită lucrărilor lui Stanworth [29] (1946—1948) asupra corelației dintre electronegativitatea elementelor și tendința de formare a sticlei.

După cum se știe, Pauling a indicat o metodă aproximativă de determinare cantitativă a caracterului ionic sau covalent al unei legături simple pe baza diferenței dintre electronegativitățile elementelor între care se stabilește legătura. Relația este de forma:

Ponderea caracterului ionic este egală cu

$$1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)} \qquad (9)$$

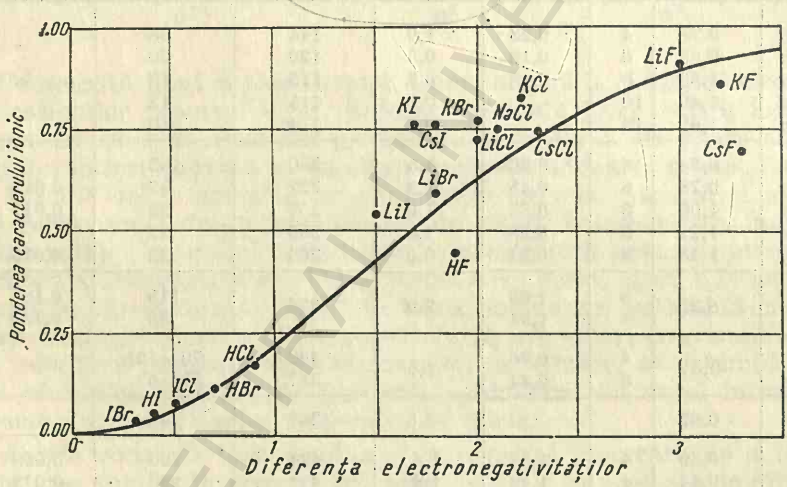


Fig. 4. — Reprezentarea grafică a relației lui Pauling care corelează caracterul ionic cu diferența electronegativităților [28].

în care x_A și x_B sînt electronegativitățile celor doi atomi.

În figura 4 se prezintă curba teoretică corespunzătoare relației (9) și o serie de date experimentale obținute prin măsurarea dipolmomentelor diferitelor halogenuri. Electronegativitățile elementelor întîlnite mai frecvent în sticle sînt incluse în coloana 5 din tabela 2. Știind că electronegativitatea oxigenului este 3,5, se obține pentru legătura Si—O diferența 1,7, care corespunde unui caracter ionic de 50%. Cu cît diferența electronegativităților este mai mare, cu atît crește ponderea caracterului ionic. Pentru B—O se obține 44% caracter ionic, iar pentru Al-O 60%.

Din tabela 2 se poate observa că elementele considerate formatoare de rețea au, în general, electronegativități mari (peste 1,8), iar cele considerate modificatoare valori sub 1,2.

Printre efectele pozitive ale acestui mod de abordare poate fi citată descoperirea de către Stanworth a sticlelor pe bază de TeO_2 [26]. Faptul că Te are aceeași valoare a electronegativității ca și fosforul a sugerat o serie de cercetări care au arătat că TeO_2 poate forma sticle binare stabile cu Al_2O_3, BaO și PbO.

În ansamblu însă s-a dovedit că electronegativitatea nu poate constitui un criteriu sigur nici chiar pentru domeniul limitat al sticlelor oxidice. Astfel, de exemplu, Sn și Sb au electronegativități egale sau apropiate de cea a Si. Totuși, oxizii respectivi nu formează în stare pură sticle prin subrăcirea topiturilor.

Pentru alte tipuri de sticle, electronegativitatea dă informații și mai puțin utile. Astfel în BeF_2, care dă o sticlă stabilă, legătura are 80% caracter ionic. Situația părea atît de confuză, încît Rawson a putut să scrie în 1967 : „Dacă se consideră întregul domeniu al substanțelor anorganice, nu există o relație simplă între tipul legăturii și formarea sticlei" [26].

În prezent se poate considera că slaba corelare dintre electronegativitate și tendința de formare a sticlei se datorește caracterului aproximativ al relației (9), subliniat chiar de Pauling și ilustrat prin împrăștierea punctelor experimentale din figura 4.

Posibilitatea de evaluare, chiar aproximativă, a ponderii caracterului ionic al unei legături chimice a avut totuși o puternică influență și în domeniul sticlei. În felul acesta a devenit evident faptul că în sticle nu avem de-a face numai cu ioni. Numeroase legături au în mare măsură un caracter covalent.

Această idee a fost dezvoltată mai mult de Smekal (1951) [30], [26], care ajunge la concluzia că un amestec de diferite tipuri de legături chimice este obligatoriu pentru a obține o substanță în stare vitroasă. O aranjare dezordonată a atomilor este incompatibilă cu existența legăturilor cu lungimi și unghiuri bine definite. Din aceste motive, substanțele cu legături pur covalente sau pur ionice nu pot forma sticle. Substanțele cu legături amestecate care pot forma sticle se pot diviza în trei grupe : a) compuși anorganici, cum sînt oxizii, în care legăturile au parțial un caracter ionic, parțial covalent, b) elemente ca S și Se, avînd structuri lanț, cu legături covalente în interiorul lanțurilor și Van der Waals între lanțuri, și c) substanțe organice cu molecule mari, avînd legături covalente în interior și Van der Waals între ele.

Haiduc (1960), luînd în considerație media electronegativităților celor două elemente ce se leagă între ele, constată că, dacă această valoare se apropie de 2,5 (electronegativitatea carbonului), elementele respective au o tendință pronunțată de a forma compuși policiclici și macromoleculari [31]. Așa cum se va vedea mai departe, această tendință poate explica formarea sticlelor.

2.1.4. *Energia legăturilor chimice*

Sun (1947) a avut ideea de a corela tendința de formare a sticlei cu energia (tăria) legăturilor chimice, calculate pornind de la energia necesară pentru a disocia oxidul în atomii constituenți gazoși [24], [26], [32]. În acest scop energia de disociere se împarte la numărul de coordinare, considerîndu-se deci că toate legăturile cu oxigenul sînt egale. Această aproximație a fost considerată acceptabilă pentru majoritatea oxizilor. În cazul P_2O_5, V_2O_5 și As_2O_5 însă, energia de disociere a fost împărțită la cinci, considerîndu-se că unul dintre oxigeni este legat printr-o dublă legătură, echivalentă cu două legături simple. Valoarea obținută poate fi considerată ca o limită inferioară a energiei de legătură față de valoarea obținută prin împărțirea la patru (numărul de coordinare), care ar reprezenta o valoare medie limită superioară. Un asemenea tratament particular s-a aplicat și pentru Pb și Zn, cărora li s-a atribuit coordinarea 2 pe baza datelor care atestă legarea lor mai strînsă de doi dintre atomii de oxigen ai poliedrului de coordinare. În tabela 2 se prezintă atît energia de disociere (în coloana a 6-a), cît și energia de legătură calculată ca mai sus (în coloana a 7-a) pentru oxizii întîlniți mai frecvent în sticle.

Se constată că în oxizii formatori de rețea energia de legătură cu oxigenul are valori mai mari de 90 kcal, pe cînd în oxizii modificatori ea nu depășește 60 kcal. Sun remarcă unele neconcordanțe, de exemplu în cazul oxizilor V_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5, care au o tendință redusă de răcire în stare vitroasă, V_2O_5 neputînd fi obținut în stare vitroasă singur. El încearcă să explice această comportare prin posibilitatea formării unor cicluri mici în topitură, care apoi se ordonează ușor la răcire.

În cele din urmă, Sun formulează o serie de reguli a căror satisfacere condiționează obținerea sticlei, și anume [24]:

1) energia de legătură a ionilor în lanțuri și rețele trebuie să fie foarte mare;

2) tendința acestor ioni de a forma cicluri trebuie să fie foarte mică;

3) numărul de specii de atomi care formează lanțuri sau rețele trebuie să fie foarte mic pentru a putea forma lanțuri lungi;

4) numărul de coordinare al ionilor formatori de rețea trebuie să fie cît mai mic pentru a se păstra o energie de legătură ridicată.

Deși legăturile chimice au fost luate în considerare numai prin manifestarea lor exterioară stabilită destul de aproximativ, se poate remarca faptul că Sun a reușit să formuleze cîteva idei clare și interesante. În primul rînd trebuie menționată afirmarea importanței pentru obținerea sticlei a structurilor polimere nu numai tridimensionale, ci și bidimensionale și liniare. Se stabilește apoi că în interiorul elementelor struc-

turale polimere legăturile trebuie să fie foarte puternice pentru a le face stabile şi la temperaturi ridicate în topitură. Este interesantă şi remarca privind importanţa ciclizării pentru procesul de formare a sticlei.

O dezvoltare a concepţiei lui Sun a fost realizată de Rawson [26] în 1956 prin luarea în considerare a energiei de legătură în raport cu energia termică a sistemului. Este uşor de înţeles că modul de manifestare a legăturilor chimice depinde în mod esenţial de nivelul energiei termice. Ţinînd seama că temperatura de fuziune reprezintă un punct specific fiecărei substanţe la care o parte din legăturile chimice se desfac, Rawson a raportat energia de legătură tocmai la această temperatură, exprimată în °K. Valorile acestor rapoarte sînt trecute în coloana 8 din tabela 2. Diferenţierea dintre formatori şi modificatori rămîne la fel de netă. Pentru formatorii de reţea, raportul are valori mai mari decît 0,050 kcal/mol.°K, iar pentru modificatori sub 0,015 kcal/mol. °K. Pe baza acestor rapoarte se poate face o diferenţiere, din punctul de vedere al calităţii ca formator de reţea şi între SiO_2 şi ZrO_2, datorită temperaturii de fuziune ridicate a acestuia din urmă. Se remarcă de asemenea valoarea deosebit de mare a raportului în cazul B_2O_3, fapt corelat de către Rawson cu stabilitatea excepţională a acestei sticle. Nu se găsesc însă resurse pentru explicarea comportării V_2O_5.

Sesizarea faptului că temperatura de topire joacă un anumit rol în obţinerea stării vitroase permite o corelare a fenomenului binecunoscut că în sistemele binare sau polinare compoziţiile apropiate de eutectice se obţin mai uşor în stare vitroasă, cu temperaturile *liquidus* mai joase ale acestor compoziţii. În ceea ce priveşte înţelegerea modului în care energia de legătură şi temperatura de fuziune influenţează procesul de obţinere a sticlei, nu se înregistrează progrese faţă de lucrarea lui Sun.

2.1.5. *Criteriul electronilor p*

Prima încercare de corelare a tendinţei de a forma sticlă cu structura învelişului electronic se datoreşte cercetătoarei A. Winter (1955) [33]. Ea a observat că toţi formatorii de reţea fac parte din grupele 3—6 ale sistemului periodic al elementelor. Pe învelişul exterior, aceşti atomi conţin electroni s şi p după cum urmează:

— grupa a 6-a (O, S, Se, Te), s^2p^4;
— grupa a 5-a (N, P, As, Sb, Bi), s^2p^3;
— grupa a 4-a (C, Si, Ge, Sn, Pb), s^2p^2;
— grupa a 3-a (B, Al, Ga, In, Tl), s^2p'.

Se deduce că electronii p joacă un anumit rol în formarea stării vitroase. Printre elementele grupei a 6-a se întîlnesc singurele (S, Se) care pot da sticle stabile prin subrăcirea topiturilor. De asemenea multe dintre combinaţiile acestor elemente între ele sau cu alte elemente pot fi

obţinute în stare vitroasă. Rezultă că elementele cu patru electroni *p* au o importanţă deosebită în formarea sticlei. Analizînd din acest punct de vedere un mare număr de sticle s-a desprins regula conform căreia pentru ca un compus să poată fi obţinut în stare vitroasă este necesar ca raportul dintre numărul de electroni *p* aduşi de elementele componente şi numărul de atomi din moleculă să fie mai mare decît 2. Pentru exemplificare se prezintă în tabela 3 datele referitoare la SiO_2 şi sticlele

Tabela 3

Criteriul electronilor *p* aplicat la cîteva sticle silicatice

	SiO_2	$Na_2O.2SiO_2$	$Na_2O.2CaO.3SiO_2$	$Na_2O.SiO_2$	$3Na_2O.2SiO_2$	$2\,Na_2O.SiO_2$
Numărul de atomi	3	9	16	6	15	9
Numărul de electroni	10	24	42	14	32	18
Raportul dintre electronii *p* şi numărul de atomi	3,33	2,66	2,63	2,33	2,1	2

silicatice. Compoziţiile cu valori ale raportului peste 2,63 dau sticle de bună calitate, iar metasilicatul de sodiu cu raportul egal cu 2 practic nu poate fi obţinut în stare vitroasă. Regula se aplică şi atunci cînd în combinaţie intră elementele grupei a 7-a cu 5 electroni *p*. În cazul BeF_2, de exemplu, care dă o sticlă stabilă, raportul are valoarea 3,33, ca în cazul SiO_2.

Deşi regula nu are un caracter absolut (în decursul timpului au fost găsite şi cîteva excepţii), ea a permis lui Winter să obţină o serie întreagă de sticle noi, necunoscute anterior. Cu toate că în lucrarea originală nu se discută semnificaţia profundă a acestei reguli, este uşor de înţeles că prezenţa electronilor *p* determină apariţia unui anumit tip de legături chimice care favorizează formarea stării vitroase prin subrăcirea topiturilor.

O ilustrare şi o completare a acestei reguli a fost adusă de V. M. Ianişevschi într-o lucrare recentă (1969) [34]. Pornind de la ideea că frecvenţa vibraţiilor de valenţă corespunzătoare legăturii dintre doi atomi poate servi drept măsură a energiei (tăriei) legăturii respective, el reprezintă grafic variaţia numărului de unde în funcţie de numărul atomic pe perioade pentru legăturile elementelor cu oxigenul (fig. 5). Se obţin curbe ale căror maxime corespund în fiecare perioadă (cu excepţia metalelor tranziţionale) cu elementul avînd configuraţia $ns^2.np^2$. Toate elementele considerate formatoare de reţea se plasează în maximele curbelor sau în imediata lor vecinătate. Se scoate astfel în evidenţă într-un mod inedit că elementele formatoare de reţea au în perioadele respective cele mai puternice legături cu oxigenul. Merită să fie subliniat şi faptul că, datorită structurii lor electronice, sînt scoase în evidenţă pentru prima dată proprietăţile formatoare de sticlă ale unor elemente care în sticlele obişnuite joacă rolul de anioni. Apare astfel întrebarea dacă

nu cumva posibilitatea obţinerii unei substanţe în stare vitroasă depinde în mare măsură şi de natura anionului prezent, nu numai de existenţa cationilor formatori de reţea.

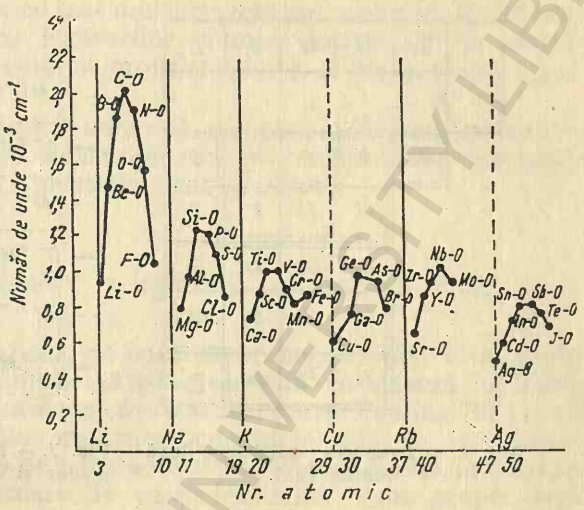


Fig. 5. — Exprimarea energiei legăturilor elementelor cu oxigenul prin frecvenţa vibraţiei legăturilor respective [34].

Este interesant de remarcat că, deşi lucrările lui Winter sînt bine cunoscute în toată lumea, ele nu au fost urmate, pînă de curînd de nici un cercetător din domeniul sticlei, pe calea deschisă prin acest studiu.

2.1.6. *Concepţia lui R.L. Müller*

Una dintre cele mai complete concepţii asupra rolului legăturilor chimice în formarea stării vitroase şi în determinarea proprietăţilor sticlelor a fost elaborată de Müller [35].

Pe baza electronegativităţii elementelor care formează carcasa sticlelor şi pe baza altor proprietăţi se disting trei categorii de sticle (figura 6) : 1) polimeri organici, 2) sticle oxidice ionogene, în care elementele care formează carcasa sticlei au în proporţie de pînă la 50% caracter ionic, şi 3) sticle neoxidice, semiconductoare, în care majoritatea elementelor au mai puţin de 10% caracter ionic.

Ştiind că forţele coulombiene sferice care acţionează la mare distanţă între ionii simpli determină creşterea gradului de ordonare atît în stare solidă, cît şi în topituri, rezultă că pentru a se obţine structuri dezordonate ponderea acestor forţe trebuie să fie redusă. În substanţele care formează sticle, predomină legăturile cu rază de acţiune redusă şi directivitate pronunţate, cum sînt cele covalente şi dipolare.

În sticlele silicatice (ionogene) există elemente structurale legate între ele prin punți de oxigen și formînd structuri polimere. În interiorul elementelor structurale acționează legăturile covalente. O parte din ato-

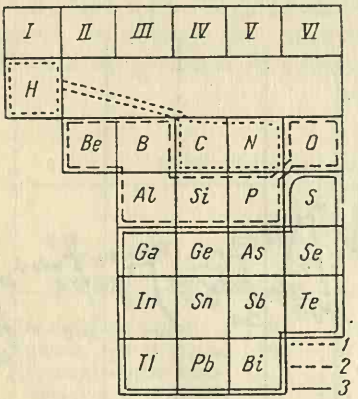


Fig. 6. — Gruparea sticlelor după Müller [35].

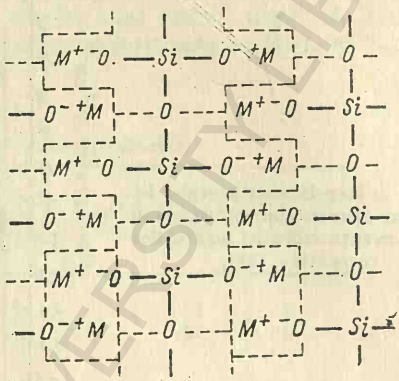


Fig. 7. — Reprezentarea schematică a dipolilor și cvadripolilor din sticlele ionogene [35].

mii de oxigen sînt ionizați, legîndu-se covalent cu siliciul și ionic cu diferiți cationi metalici. În felul acesta iau naștere dipoli M^+O^-, care în topitură conduc la formarea unor cvadripoli ce leagă lanțurile polimere între ele în modul indicat schematic în figura 7. Faptul că legăturile ionice sînt ecranate de legăturile covalente complică și mai mult tabloul. Se adaugă și interacțiuni de tip donor-acceptor între perechile de electroni neparticipanți ai unor atomi ca O, P, As și orbitalele libere ale altor atomi cum sînt B și Al.

În cazul sticlelor neoxidice, elementele structurale sînt legate între ele prin punți de S, Se sau Te, formînd diferite tipuri de polimeri.

În felul acesta, Müller a reușit să trateze sticlele de pe o poziție mult mai apropiată de cea a chimiei și fizicii corpului solid contemporane cu el decît au făcut-o cercetătorii amintiți mai înainte. Deși el nu și-a propus și nu a realizat o tratare generală a problemelor stării vitroase de pe noile poziții, urmărind îndeosebi înțelegerea și explicarea unor proprietăți și fenomene, chiar și cele cîteva idei amintite mai sus permit să se remarce contribuția deosebit de importantă adusă la înțelegerea rolului legăturilor chimice în formarea stării vitroase.

Merită să se rețină necesitatea preponderenței legăturilor care acționează la mică distanță : covalente (inclusiv donor-acceptoare) și dipolare, precum și rolul esențial al punților de O, S, Se sau Te, care conduc la formarea unor structuri polimere. Se degajează de asemenea concluzia că realitatea este prea complicată pentru a se putea stabili reguli simple și generale, așa cum s-a încercat mai demult.

2.2. Abordarea actuală a problemei naturii legăturilor chimice în sticle

În ultimii ani, din ce în ce mai mulţi cercetători încearcă să utilizeze cunoştinţele generale asupra legăturilor chimice acumulate în chimie pentru înţelegerea şi interpretarea proprietăţilor şi a fenomenelor specifice stării vitroase.

În cele ce urmează ne propunem să realizăm o sumară trecere în revistă a datelor privind tipul legăturilor care pot exista între elementele ce se întîlnesc mai frecvent în sticle.

2.2.1. *Metoda de studiere a legăturilor chimice în sticle*

Aşa cum s-a arătat mai sus, pe baza electronegativităţii elementelor se poate stabili cu o aproximaţie satisfăcătoare în ce măsură legăturile lor cu alte elemente au un caracter covalent sau ionic. Pauling [28] arată că legăturile metalelor alcaline cu toate nemetalele pot fi considerate, în esenţă, ionice, avînd peste 50% caracter ionic. Metalele alcalino-teroase sînt într-o situaţie asemănătoare. În cazul beriliului, capul grupei, legătura Be—O are 63% caracter ionic, iar Be—F 79% caracter ionic. După cum se ştie, caracterul ionic al legăturilor creşte de sus în jos în aceste grupe. În grupa a 3-a, legăturile borului cu oxigenul au numai în proporţie de circa 44% caracter ionic. În grupa a 4-a, siliciul, care ne interesează în primul rînd, formează cu oxigenul legături în proporţie de 50% ionice. Legătura Si—F are 70% caracter ionic, iar Si—Cl numai 30%. În grupa a 5-a, legătura P—O are numai circa 40% caracter ionic. În general, se poate afirma că majoritatea elementelor considerate formatoare de reţea dau cu oxigenul legături cu mai puţin de 50% caracter ionic. În cazul sticlelor pe bază de S, Se şi Te, caracterul ionic al legăturilor este mai mic de 10%.

Din aceste motive considerăm că pentru majoritatea situaţiilor este potrivită utilizarea modelului aşa-numit al legăturilor, conform căruia se admite că electronii de valenţă sînt localizaţi între perechea de atomi legaţi [36] — [38]. În cazurile cînd se discută modul de legare a elementelor din grupele 1 şi a 2-a şi în alte cazuri particulare, va fi considerat mai adecvat modelul ionic, cu electronii de valenţă localizaţi pe atomi individuali (adică pe ioni).

După cum se ştie, pe baza mecanicii cuantice s-au dezvoltat două metode de tratare a comportării electronilor în molecule: metoda orbitalelor moleculare şi metoda legăturilor de valenţă. Ambele metode utilizează funcţii de undă şi un aparat matematic complicat. Din aceste motive, chiar pentru molecule deosebit de simple nu s-a putut ajunge la soluţii foarte exacte. Pentru molecule complicate unde se interferează influenţele unui mare număr de atomi, se utilizează în prezent o metodă

semiempirică în care se ţine seama în egală măsură de observaţiile experimentale, de structura atomilor şi de ideile mecanicii cuantice [36] — [38].

Ţinînd seama că rezolvarea exactă a problemelor legăturilor chimice într-o moleculă mai complexă este încă în stadiul unui deziderat realizabil într-un viitor îndepărtat, este evident că pentru sticle, unde mai intervine şi dezordonarea caracteristică a structurii, nu este posibil în prezent să se formuleze un asemenea obiectiv.

Se ştie însă că metoda semiempirică amintită mai sus a condus la rezultate deosebit de interesante în toate domeniile chimiei. Din această cauză, utilizarea ei intensivă în domeniul sticlei nu poate avea decît efecte pozitive.

2.2.2. *Elemente care pot fi obţinute în stare vitroasă prin subrăcirea topiturilor*

Sticlele formate dintr-o singură specie de atomi trebuie să fie cele mai simple din punctul de vedere al legăturilor chimice. Este deci evident interesul deosebit pe care-l prezintă ele pentru studiul nostru. Din păcate, se cunosc foarte puţine elemente care, prin subrăcirea topiturilor la presiune normală, pot fi obţinute în stare vitroasă.

Mult timp s-a considerat că toate cele patru elemente de la începutul grupei a 6-a pot fi obţinute în stare vitroasă. Date din 1913 [26] indicau că la 30°K se obţine un oxigen solid şi izotrop, care era considerat sticlă. O verificare recentă a acestor date (1959) [39] pare să indice imposibilitatea obţinerii oxigenului în stare vitroasă, solidul de care s-a vorbit mai sus putînd fi forma γ, cubică, a oxigenului cristalin. Sulful plastic se obţine relativ uşor prin turnarea unei şuviţe de topitură în apă. Seleniul vitros este cunoscut de mult timp, avînd o stabilitate remarcabilă şi proprietăţi interesante pentru tehnică. În privinţa telurului întîlnim din nou date contradictorii. Pe baza unor date mai vechi se credea că topitura poate fi răcită în stare vitroasă. Date recente (1953) [40] indică însă imposibilitatea obţinerii telurului vitros prin subrăcirea topiturii.

Avînd cîte doi electroni p necuplaţi, aceste elemente pot forma, în principiu, legături σ prin intermediul orbitalelor p. După cum se ştie, aceste orbitale au o orientare bine definită în spaţiu, formînd între ele unghiuri de 90°. Studiile structurale efectuate pe cele trei elemente solide la temperatura ordinară au arătat însă că, în realitate, unghiul legăturilor este mai mare, şi anume 105° la sulf, 106° la seleniu şi 102° la telur [28], cu variaţii mici în funcţie de modificaţia polimorfă sau de starea moleculei. Este vorba deci de o hibridizare parţială sp^3.

Datorită acestor legături precis orientate în spaţiu, sulful dă naştere la molecule ciclice cu opt atomi în ciclu. Este deosebit de interesant de urmărit comportarea la topire a sulfului. Peste 119°C, toate modificaţiile polimorfe ale sulfului sînt în stare topită. Datorită ciclurilor mici, viscozitatea este foarte redusă, de ordinul a 0,1 poise. La 159°C se produce o

transformare structurală bruscă, o parte din cicluri desfăcîndu-se şi polimerizîndu-se sub forma unor lanţuri lungi. Transformarea se reflectă puternic asupra proprietăţilor. Viscozitatea creşte pînă la circa 200 de poise la 166°C, iar creşterea căldurii specifice este atît de bruscă, încît variaţia ei cu temperatura apare discontinuă. De la această temperatură în sus există un echilibru între cicluri şi lanţuri [36]. Sulful plastic amintit mai sus se poate obţine numai prin răcirea bruscă a topiturilor în care sînt prezente lanţurile.

Un asemenea lanţ are o formă elicoidală, două spire ale elicei fiind formate din şapte atomi de sulf (fig. 8). Faţă de ciclul de opt atomi, lanţul elicoidal are un surplus de energie de circa 0,5 kcal/mol şi pe legătură, cifră dedusă din valoarea mai mică a unghiului diedru (80° la elice faţă de 102° la ciclu), care indică existenţa unor tensiuni [28].

Creşterea viscozităţii topiturii o dată cu apariţia lanţurilor se datoreşte împletirii lor complexe, care apoi, la răcire, frînează atît reciclizarea, cît şi ordonarea într-o reţea cristalină. Surplusul de energie caracteristic stării vitroase rezultă din însumarea celei datorate tensiunilor din lanţ cu cele corespunzătoare stării configuraţionale.

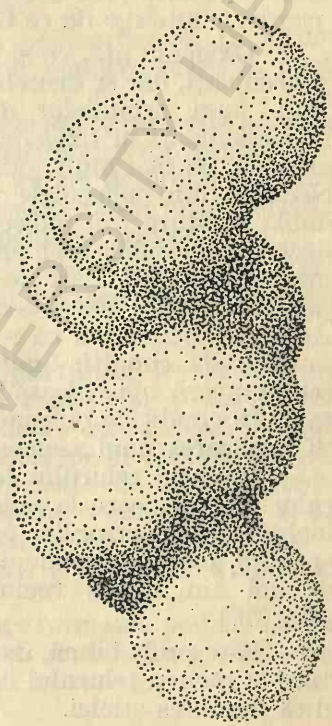


Fig. 8. — Lanţul elicoidal format din opt atomi de sulf [28].

Merită să subliniem aici complexitatea problemelor structurale, care apar chiar şi în cazul unui solid format dintr-un singur element, cu toate că au fost omise o serie de aspecte care nu au legătură directă cu starea vitroasă.

În cazul seleniului pot exista de asemenea molecule ciclice cu opt atomi şi lanţuri lungi elicoidale cu spire formate din cîte trei atomi. Imediat după topire, lichidul conţine un amestec de cicluri şi lanţuri în echilibru, avînd o viscozitate ridicată. S-a calculat că la Se, temperatura la care ar exista numai cicluri se află sub temperatura de topire. Rezultă că desfacerea ciclurilor şi formarea lanţurilor polimere încep înainte de topire.

Studii recente cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu au confirmat existenţa unui amestec de cicluri şi de lanţuri polimerizate şi în seleniul vitros [41], a cărui temperatură T_g, probabil legată de începutul echilibrului $Se_{ciclu} \rightleftarrows Se_{lanţ}$, este de 30,2°C [42].

Telurul este cunoscut numai într-o formă cu lanțuri elicoidale. Poloniul nu mai formează lanțuri, ci, ca metalele, este înconjurat de alți șase atomi.

Toate cele arătate mai sus explică de ce S și Se pot fi obținuți în stare vitroasă prin subrăcirea topiturilor, dar nu oferă date suficiente pentru a înțelege de ce O și Te nu dau sticle.

Oxigenul are, ca și celelalte elemente din grupa a 6-a, doi electroni *p* necuplați, dar se deosebește esențial de elementele din celelalte perioade prin lipsa orbitalelor *d*. Din această cauză, perechile de electroni neparticipanți ai oxigenului nu contribuie în nici un fel la legătura chimică, ba mai mult, prin forțele de repulsie care apar între asemenea electroni din moleculele vecine, ei împiedică polimerizarea. Ca urmare, dubla legătură din molecula biatomică a oxigenului este mai puternică decît în moleculele asemănătoare S_2, Se_2 și Te_2, iar tendința la polimerizare mai redusă [36]. Este de presupus, totuși, că și în oxigenul lichid la temperaturi foarte joase s-ar putea dezvolta un proces de polimerizare. Aceasta înseamnă că s-ar putea eventual obține oxigenul vitros numai în anumite condiții limitate, adică răcind foarte rapid lichidul de la o temperatură bine aleasă la care structura polimeră este suficient dezvoltată. În condițiile obișnuite de lucru la temperaturi de ordinul zecilor de °K, aplicarea unui asemenea tratament nu este în prezent posibilă.

În cazul telurului se pare că se face simțită accentuarea caracterului metalic, care la poloniu se manifestă din plin. După cum se știe, mobilitatea electronilor crește de la Se și Te, care sînt semiconductori, spre Po, care are conductibilitate metalică. La Te, legarea preferențială de doi din atomii vecini este mai puțin netă, iar la Po dispare complet [36].

Este probabil că, datorită acestor particularități, reordonarea structurii la răcirea telurului lichid se face cu destulă ușurință pentru a împiedica formarea sticlei.

Elemente structurale asemănătoare celor discutate mai sus se formează și atunci cînd elementele grupei a 6-a se combină între ele. Astfel SO_3 formează inele cu cîte trei atomi de sulf sau lanțuri infinite, în care atomul de sulf este înconjurat de patru atomi de oxigen, din care doi formează punțile de legătură [28]. Rolul de punte al oxigenului iese în evidență mai clar în schema din figura 9, care reprezintă un fragment din

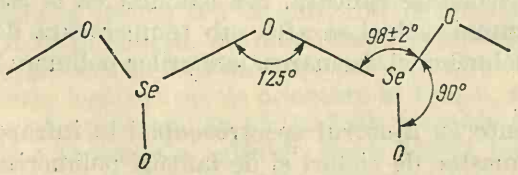


Fig. 9. — Schema structurii SeO_2 [36].

lanțul infinit format de SeO_2 [36]. Unghiul Se—O—Se de 125° indică o configurație hibridă a oxigenului apropiată de sp^2. Datorită orbitalelor d libere ale seleniului, acesta se manifestă ca acceptor, iar oxigenul are un caracter donor. Pe această bază se consideră că apare și o componentă π a legăturii Se—O, care, suprapunîndu-se peste legătura σ, determină creșterea unghiului pînă la valoarea de mai sus.

Toți oxizii elementelor din grupa a 6-a polimerizează. În ultimii ani, bioxizii sînt utilizați drept componenți cu pondere mare în unele sticle mai puțin obișnuite.

În categoria relativ nouă a sticlelor calcogenidice, care este studiată și lărgită mereu, combinațiile neoxidice ale elementelor din grupa a 6-a între ele sau incluzînd și alte elemente joacă un rol determinant. Ca și oxigenul în oxizi, elementele grupei a 6-a formează punți între diferitele formații structurale, conducînd la structuri polimere variate.

Cele discutate mai sus permit deja desprinderea cîtorva idei interesante, care aduc elemente de noutate în ceea ce privește rolul legăturilor chimice în apariția stării vitroase:

a) elementele grupei a 6-a, datorită proprietăților lor de a forma două legături σ orientate în spațiu pe baza orbitalelor p sau hibride $n.s.np^m$, formează, pe de o parte, lanțuri elicoidale, care explică tendința unora din ele de a se solidifica în stare vitroasă, iar pe de altă parte joacă rolul de punți între elementele structurale formate de alte elemente;

b) de regulă, peste legăturile σ se suprapune o componentă π, datorită interacțiunii donor-acceptoare dintre electronii neparticipanți ai oxigenului și ai altor atomi care formează puntea și orbitalele d libere ale celorlate elemente;

c) cu excepția elementelor grupei a 6-a care formează polimeri homocatenari, prezența punților conduce la formarea unor polimeri heterocatenari.

2.2.3. *Legăturile chimice în sticlele cu* B_2O_3

După cum se știe, trivalența borului este atribuită unei hibridizări sp^2 așa-numite trigonale. Modul de suprapunere a orbitalelor de legătură între bor și oxigen este imaginat ca în figura 10 [43]. Borul formează elemente structurale triunghiulare plane. De curînd (1968), Strong și Kaplow [44] au adus în acest sens dovezi experimentale care pot fi considerate suficient de sigure. Deoarece sticla de B_2O_3 este deosebit de stabilă, așa încît obținerea din topitură a unor cristale de dimensiuni destul de mari pentru o analiză roentgenstructurală completă este practic imposibilă, autorii lucrării citate mai sus au utilizat B_2O_3 policristalin. Pentru calcul a fost folosită tehnica propusă de Warren și Gingrich în 1934 pentru obținerea curbei de distribuție radială a densității electronilor, care însă a fost aplicată pînă în prezent aproape exclusiv la studiul

substanţelor necristaline. În figura 11 se prezintă curbele obţinute pentru B_2O_3 policristalin la 20 şi 400°C. Studiul aprofundat al datelor roentgenografice a condus la concluzia că elementul structural de bază este un triunghi echilateral, în centrul căruia se plasează borul în aşa fel, încît dis-

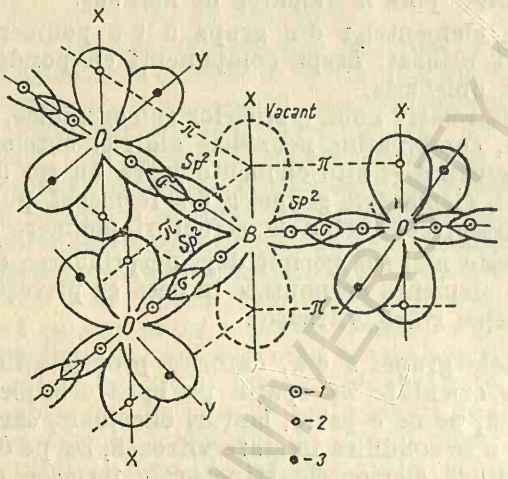


Fig. 10. — Reprezentarea modului de suprapunere a orbitalelor în B_2O_3: *1* — electron σ; *2* — electron π; *3* — electron neparticipant [43].

tanţele B—O sînt de 1,38 Å. Triunghiurile sînt legate prin vîrfuri, formînd lanţuri ca cel schiţat în figura 12. Unghiul legăturii B—O—B, adică unghiul format de cele două legături ale punţii de oxigen, este de circa

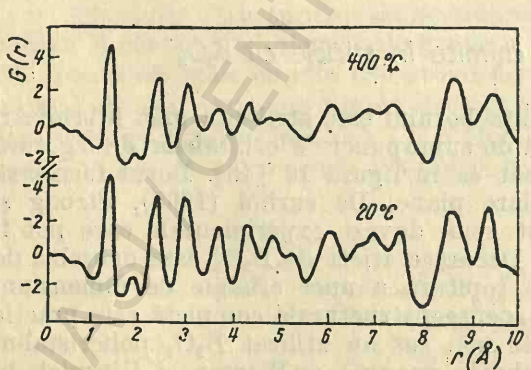


Fig. 11. — Distribuţia radială a densităţii electronilor pentru B_2O_3 policristalin la 20°C şi la 400°C [44].

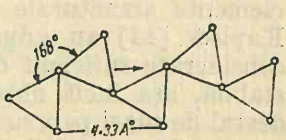


Fig. 12. — Schema lanţurilor de $[BO_3]$ propusă de Strong şi Kaplow [44].

140°, ceea ce indică o hibridizare sp^2 tinzînd spre sp. În spațiu, lanțurile se leagă într-un mod complex, așa cum se încearcă să se sugereze în figura 13. Acest model nu poate fi însă acceptat fără rezerve. Într-adevăr, admițînd drept element structural de bază un triunghi echilateral plan

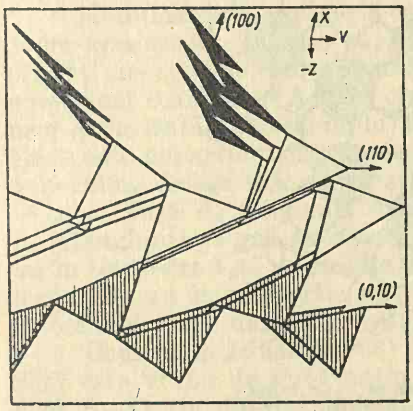


Fig. 13. — Reprezentarea modului de legare a lanțurilor de B_2O_3 în spațiu [44].

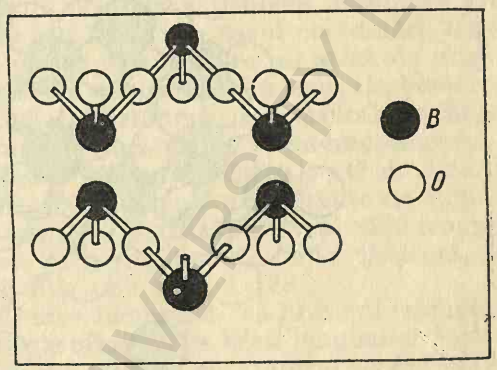


Fig. 14. — Structura stratificată a B_2O_3 după Richter, Breitling și Herre (citați în [11]).

cu borul în centru, rezultă că toate legăturile B—O sînt de aceeași energie și deci modelul din figura 13 reprezintă de fapt o structură spațială. O astfel de structură cu legături de aceeași energie, nu este în concordanță cu temperatura de topire foarte joasă a B_2O_3.

Pare mai verosimil un model structural bidimensional. Triunghiurile legate prin vîrfuri formează foi (straturi) legate între ele prin forțe mult mai slabe. Un astfel de model (fig. 14) a fost propus de Richter, Breitling și Herre (citați de Eitel [11]). Ei consideră că în triunghiul elementar borul nu se află în planul celor trei atomi de oxigen, ci cu 0,45 Å mai sus. Poziția atomilor de bor din cele două straturi suprapuse (fig. 14) nu explică însă cum sînt legate cele două straturi. Este mai probabil că cele două straturi sînt astfel decalate, încît în dreptul unui atom de bor dintr-un strat să se afle un atom de oxigen din celălalt strat. În felul acesta se realizează un gen de coordinare tetraedrică a borului $[BO_3O]$, în care cel de-al patrulea oxigen, aflat, după autorii de mai sus, la 1,85 Å distanță, formează o legătură slabă donor-acceptoare $(p \rightarrow p)\ \sigma$. Un argument în favoarea acestui model poate fi găsit și pe curbele din figura 11. Atît la 20°C, cît și la 400°C, se observă un maximum mic la 1,95 Å. Autorii [41] îl consideră probabil fals, fără a argumenta suficient de convingător această afirmație. Considerînd însă curbele experimentale corecte, se constată că suprafața maximului de la 1,38 Å corespunde cu 2,88 oxigeni vecini, iar a celui de la 1,95 Å cu 0,54 oxigeni vecini, în concordanță satisfăcătoare cu structura $[BO_3O]$.

Kline, Bray și Kriz [45], folosind R.M.N. pentru verificarea structurii propuse de Berger (vezi [26], p. 108), au constatat că nu se confirmă tetraedrul distorsionat propus de acesta, dar nu poate fi exclusă o piramidă $[BO_3O]$ cu un atom de oxigen mai distanțat.

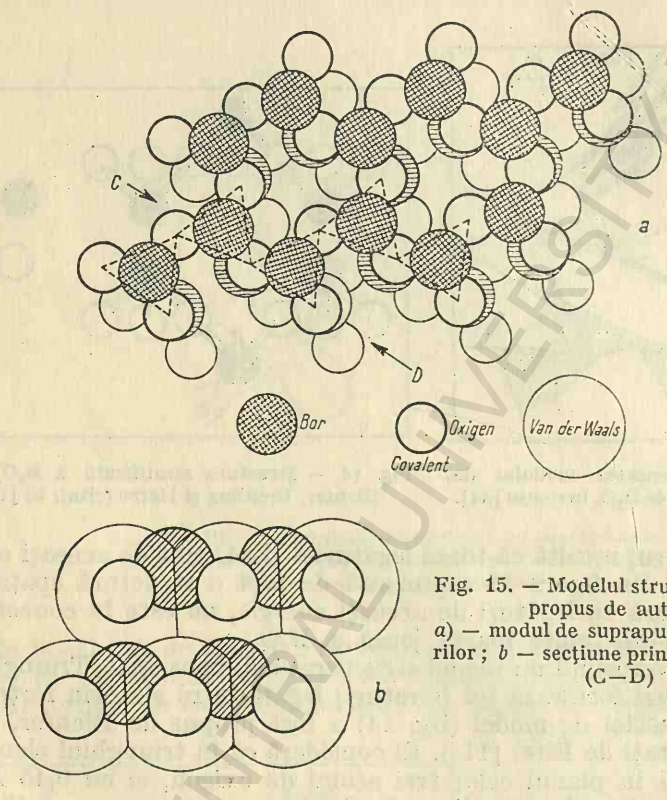


Fig. 15. — Modelul structural al B_2O_3 propus de autori:
a) — modul de suprapunere a straturilor; *b* — secțiune prin două straturi (C—D)

Pe baza celor arătate mai sus, a fost imaginat pentru B_2O_3 cristalin modelul structural covalent prezentat în figura 15. Stratul de triunghiuri este construit pe baza datelor din lucrarea [44], prezentîndu-se și unul din „lanțurile" propuse de Strong și Kaplow. Se poate remarca faptul că, straturile fiind deplasate unul față de altul, în dreptul atomilor de bor din stratul inferior se află un atom de oxigen din stratul superior. În figura 15 *b* se arată mai sugestiv poziția straturilor, scoțîndu-se în evidență posibilitatea apariției unor legături donor-acceptoare între atomii de bor din stratul de jos și atomii de oxigen din stratul de sus, aflați la circa 1,85 Å distanță. Este ușor de înțeles că aceste legături slabe cedează la circa 460°, permițînd straturilor să se deplaseze unele față de altele. În felul acesta, temperatura joasă de topire a B_2O_3 își găsește o explicație simplă.

Elemente structurale triunghiulare au fost găsite atît în acidul metaboric, cît şi în diferitele lui săruri în stare cristalină [28]. În metaboratul de calciu Ca B_2O_4 se întîlnesc lanţuri infinite de $[BO_3]$, iar în metaboratul de potasiu $K_3B_3O_6$ inele de cîte trei triunghiuri $[BO_3]$. În boraţi mai complecşi apar şi grupări tetraedrice $[BO_4]$, care se intercalează printre triunghiuri.

Modificarea coordinării este posibilă prin intervenţia unei legături donor-acceptoare. Se ştie că, datorită orbitalelor p libere, borul are proprietăţi acceptoare, care se manifestă chiar şi în cazul coordinării trigonale (vezi mai jos). Atunci cînd există în apropiere un atom de oxigen uşor polarizabil, de exemplu legat de un ion alcalin sau alcalinoteros, electronii neparticipanţi ai acestuia, utilizînd parţial orbitala p liberă a borului, determină apariţia unei noi legături prin interacţiune ($p \rightarrow p$) σ. Faţă de lungimea teoretică a legăturii simple B—O de 1,43 Å, în triunghiuri se găsesc, aşa cum s-a arătat mai sus, distanţe de 1,38 Å, iar în tetraedre 1,47 Å. Aceste date se interpretează în sensul că în triunghi legăturile au în proporţie de circa 20% caracter de dublă legătură, iar în tetraedru au numărul legăturii mai mic decît 1 [28].

Coulson şi Dingle (1968) [46] au demonstrat că în cazul triunghiurilor este vorba de intervenţia electronilor π. Pe baza lungimilor legăturilor B—O din diferite molecule, ei au calculat cu ajutorul teoriei simple a lui Hückel ordinul legăturii π. Atît în cazul ionului metaborat ciclic, cît şi în cazul celui liniar, ordinul legăturii π în legătura B—O—B este de circa 0,4, iar pentru legătura $B—O^-$ peste 0,6. Rezultă o contribuţie a legăturii π chiar mai mare decît cea indicată mai sus. În tetraedrul $[BO_4]$, legăturile sînt, în medie, mai slabe, datorită intervenţiei legăturii donor-acceptoare. Cele de mai sus arată că în diverşi anioni formaţi de bor triunghiul elementar este puternic deformat. Lungimea legăturii $B—O^-$ este mai mică decît lungimea BO—B cu 4,5 — 11%.

Strong şi Kaplow [44] au încercat să obţină indicaţii şi asupra sensului în care se modifică structura cristalină a B_2O_3 la încălzire. Curba distribuţiei radiale a densităţii electronilor la 400°C arată că vibraţiile termice practic nu influenţează poziţia celor mai apropiaţi oxigeni vecini. În schimb, începînd de la 3 Å, unde se află primul maxim corespunzător distanţelor intermoleculare (o sferă de şase atomi de oxigen la 3Å de fiecare alt atom de oxigen), se constată lărgirea maximelor de pe curba corespunzătoare temperaturii de 400°C faţă de cea de la temperatura ordinară, indicînd împrăştierea mai mare a acestor atomi în jurul poziţiei normale din cristal. Este deci de aşteptat ca la topire să se desfacă tocmai legăturile intermoleculare slăbite în timpul încălzirii. Aşa cum s-a arătat mai înainte, din lucrarea acestor autori nu se poate înţelege care sînt legăturile intermoleculare care cedează. Modelul din figura 15 arată însă suficient de clar că este vorba de mărirea treptată a distanţei dintre straturi.

Structura topiturii de B_2O_3 este încă departe de a fi precizată. Admiţînd structura stratificată pentru B_2O_3 cristalin, ar fi de aşteptat ca în topitură să se regăsească asemenea straturi mai mult sau mai puţin alterate.

Datele prezentate mai sus au arătat că energia legăturilor BO—B în cicluri şi lanţuri nu diferă. Formarea unui ciclu necesită numai micşorarea unghiurilor B—O—B de la 140 la 120°. Este probabil că, de la o anumită temperatură, prin ruperea unor legături din strat pot să apară

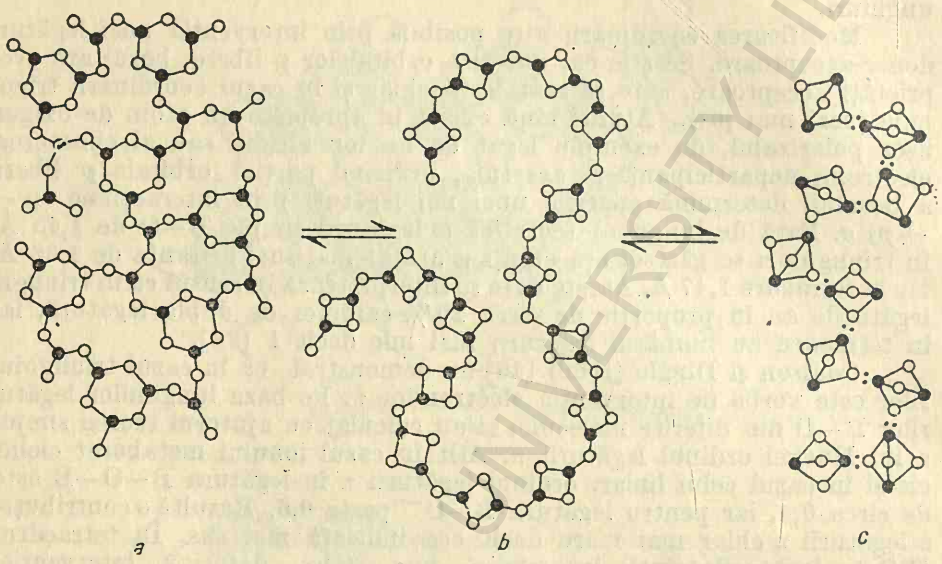


Fig. 16. — Modelele structurale ale B_2O_3 vitro la diferite temperaturi, după Sperry şi Mackenzie [48].

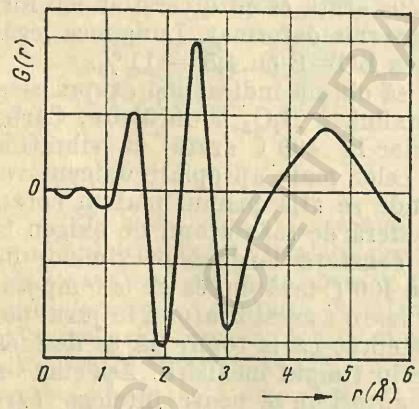


Fig. 17. — Distribuţia radială a densităţii electronilor în sticla de B_2O_3 după Grjotheim [49].

şi cicluri de tip boroxol. Prezenţa grupărilor boroxol a fost demonstrată destul de convingător de lucrări recente [31], [47, [48]. Se pare că ele dispar la circa 800°C.

Pe baza acestor date pare verosimil modelul structural propus de Sperry şi Mackenzie [48] şi prezentat în figura 16. La temperaturi joase

există o rețea bidimensională formată din cicluri boroxol și triunghiuri, legate între ele prin punți de oxigen. Datorită nivelului ridicat al energiei termice rețeaua nu poate fi plană, ci probabil încrețită, deformată, înfășurată și fragmentată într-un mod complicat. Distanțele interatomice nu diferă prea mult față de cele din cristal, așa cum se constată comparînd curba distribuției radiale a densității electronilor în sticlă, prezentată în figura 17 [49], cu cele ale cristalului din figura 11. Se observă însă dispariția ordinii la distanță, probabil datorită atît prezenței elementelor structurale diferite, cît și valorilor larg dispersate ale unghiurilor legăturilor.

Pentru temperaturi mai ridicate, autorii citați mai înainte propun o structură-lanț rezultată prin unirea cu ajutorul punților de oxigen a unor elemente structurale formate din două triunghiuri legate prin două punți de oxigen (printr-o muchie). Cele două triunghiuri unite sînt tensionate datorită scăderii distanței dintre cele două nuclee pozitive de bor la numai aproximativ 52% față de cazul legării printr-un singur vîrf. Modelul are meritul că asigură satisfacerea tuturor valențelor borului și atomilor de oxigen și de asemenea poate explica variația proprietăților anhidridei borice topite cu temperatura. Al treilea model, propus pentru temperaturi și mai înalte inclusiv în vapori, pare mai puțin verosimil. Legarea a două triunghiuri prin toate cele trei vîrfuri trebuie să învingă repulsia celor două nuclee pozitive, care în figură își găsesc poziții de echilibru mult în afara planului atomilor de oxigen. Dacă o asemenea bipiramidă ar mai putea fi acceptată, formarea legăturilor dintre două bipiramide pe baza electronilor neparticipanți ai oxigenului este mai greu de admis.

La temperaturi ridicate, acțiunea unor astfel de legături slabe este acoperită de nivelul ridicat al energiei termice. Este de presupus de asemenea că și coordinarea tetraedrică a borului, bazată pe o legătură donor-acceptoare, dispare peste o anumită temperatură din aceeași cauză.

Pornind de la o asemenea imagine a structurii topiturii de B_2O_3, devine ușor de înțeles atît posibilitatea obținerii anhidridei borice în stare vitroasă, cît și marea ei stabilitate în această stare. Trebuie subliniată în primul rînd diferența importantă dintre lanțurile de temperatură înaltă sau foile din triunghiuri și cicluri boroxolice și straturile din cristal. Transformările structurale complexe și despletirea polimerilor liniari și bidimensionali în timpul răcirii sînt frînate de viscozitatea ridicată a topiturii, determinată și ea de structura polimeră complexă. Stabilitatea ciclurilor boroxolice, care au doar un mic surplus de energie față de lanțuri, ar putea explica imposibilitatea cristalizării sticlei de B_2O_3 chiar și printr-un tratament termic îndelungat. Diferența mare dintre structura sticlei și a cristalului se reflectă și în valoarea unor proprietăți. Astfel densitatea sticlei este, în medie, 1,8 g/cm^3, pe cînd cea a cristalului este de 2,56g/cm^3 [25].

În cazul cînd alături de B_2O_3 se mai găsesc și oxizi alcalini și alcalino-teroși, modificarea coordinării aduce noi complicații în structură. Pe lîngă lanțuri și cicluri boroxol cu oxigeni nepuntați saturați cu ioni metalici,

pot să apară şi formaţii complexe (fig. 18), în care unii atomi de bor sînt coordinaţi tetraedric, iar alţii triunghiular. Unii dintre atomii de oxigen exteriori pot fi puntaţi, iar alţii nepuntaţi, legaţi de un ion metalic. Prin intermediul unora dintre noile punţi sau prin dipolii ($Me^+ O^-$) apar legături între foile bidimensionale corespunzătoare sticlei din B_2O_3 pur. Din această cauză, structura se rigidizează.

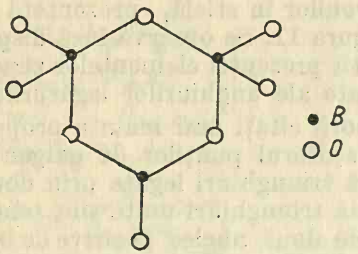


Fig. 18. — Structură formată din două tetraedre [BO_4] şi un triunghi BO_3.

Acest lucru a fost demonstrat convingător de un grup de cercetători [50], care au calculat variaţia numărului de atomi de oxigen puntaţi (O_p) la creşterea concentraţiei de Na_2O într-o sticlă borosodică. În figura 19 se constată că O_p are valoarea maximă la circa 16% Na_2O, concentraţie la care se observă inflexiuni şi pe curbele de variaţie a unor proprietăţi. În figură se reprezintă o dată cu O_p şi variaţia coeficientului de dilatare termică (α), care trece printr-un minim. Atît variaţia acestui coeficient, cît şi variaţia temperaturii de înmuiere a sticlelor respective, prezentată în figura 19 (T_m), arată că într-adevăr structura se rigidizează o dată cu introducerea unui oxid alcalin pînă la o anumită concentraţie, cînd adiţia acestor oxizi începe să determine nu numai creşterea

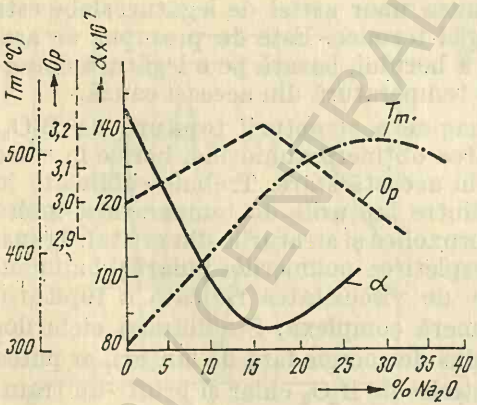


Fig. 19. — Variaţia numărului de atomi de oxigen puntaţi (O_p), a coeficientului de dilatare termică (α) şi a temperaturii de înmuiere (T_m) în funcţie de concentraţia oxidului alcalin în sticla binară cu B_2O_3 [50].

coordinării borului, ci şi ruperea unora din punţile de oxigen, însoţită de depolimerizare. O asemenea explicaţie este sprijinită de faptul, demonstrat prin studii de rezonanţă magnetică nucleară, că ponderea atomilor de bor cu coordinarea patru creşte continuu pînă la un conţinut de circa 30% oxid alcalin (fig. 20) [51], pe cînd aşa-numita anomalie

borică apare, cum s-a arătat mai sus, la o concentrație mult mai mică. Structura complexă și încă insuficient precizată a sticlei de B_2O_3 face însă ca această explicație să nu poată fi încă considerată definitivă.

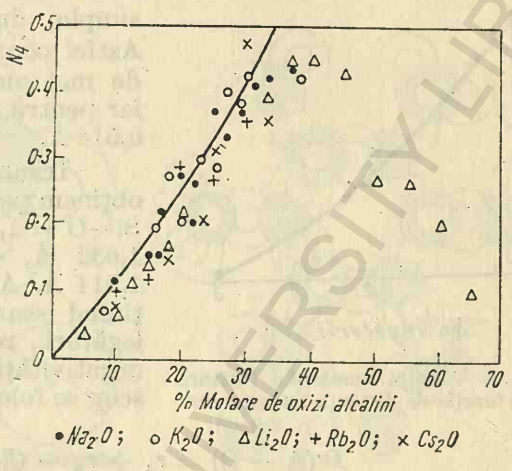


Fig. 20. — Variația concentrației borului tetracoordinat în funcție de concentrația oxidului alcalin [51].

2.2.4. *Legăturile chimice în sticlele cu SiO_2*

Configurația electronică a atomului de siliciu conduce la ideea formării de legături pe baza unor orbitale hibride sp^3, orientate tetraedric. O serie de particularități ale comportării siliciului în unii compuși sugerează faptul că realitatea poate fi mai complexă. Astfel reacționînd cu fluorul, siliciul formează cu ușurință SiF_4, dar se poate ajunge și la $[SiF_6]^{2-}$ Stabilitatea mai mică față de apă a $SiCl_4$ decît a CCl_4 indică de asemenea. posibilitatea formării unor legături suplimentare față de cele tetraedrice. Valorile lungimii legăturii Si—O și a unghiurilor la atomul de siliciu, diferite de valorile deduse teoretic, conduc la aceeași concluzie. Una dintre căile pe care se caută explicarea acestor particularități, constă în admiterea posibilității de a se utiliza parțial orbitalele $3d$ libere ale siliciului care corespund unei energii suficient de joase.

În bioxidul de siliciu și în silicați în general, siliciul este înconjurat de patru atomi de oxigen. Distanța Si—O în cristalul de cuarț este de 1,61 Å [52], [53].

Din punct de vedere cristalochimic, această distanță era înțeleasă ca reprezentînd suma razelor ionice ale Si^{4+} (0,39) și O^{2-} (1,32), adică 1,71 Å. După datele mai noi privind razele ionilor din cristale (Pauling [28], p. 514), Si^{4+} are raza 0,41 Å, O^{2-} 1,40 Å, iar suma lor devine 1,81 Å. În ambele cazuri se obține o valoare mai mare decît cea măsurată în realitate, diferența fiind pusă pe seama deformației anionului datorită polarizării.

Un mod mai actual de abordare a acestei probleme ţine seama de faptul că legătura Si—O nu este pur ionică, ci are în proporţie de 50% caracter covalent. În acest caz se folosesc razele covalente ale atomilor, care variază în funcţie de caracterul simplu, dublu sau triplu al legăturii. Astfel pentru siliciu se indică în ordinea de mai sus razele 1,17, 1,07 şi 1,00 Å, iar pentru oxigen razele 0,66, 0,562 şi 0,514 Å.

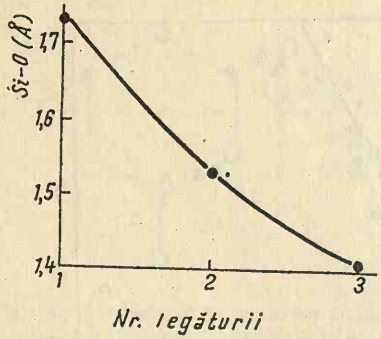


Fig. 21. — Variaţia numărului legăturii Si-O în funcţie de distanţa interatomică.

Însumînd razele corespunzătoare, obţinem pentru legătura simplă distanţa Si—O = 1,83 Å, pentru legătura dublă 1,632 Å, iar pentru legătura triplă 1,514 Å. Aceste cifre trebuie corectate ţinînd seama de caracterul ionic al legăturii, respectiv de diferenţa electronegativităţilor celor doi atomi. În acest scop se foloseşte relaţia

$$D\,(\mathrm{A}-\mathrm{B}) = r_{\mathrm{A}} + r_{\mathrm{B}} - C(x_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{B}}), \qquad (10)$$

în care D (A—B) reprezintă distanţa dintre cei doi atomi, r_{A} şi r_{B} razele covalente respective, x_{A} şi x_{B} electronegativităţile, iar C un coeficient, pentru care Schomaker şi Stevenson indică, în cazul legăturilor siliciului cu elemente mai electronegative, valoarea de 0,06Å. Corecţia în cazul legăturii Si—O este —0,102 Å, aşa încît pentru cele trei distanţe Si—O se obţin valorile corectate 1,73, 1,53, şi 1,41 Å. Rezultă că valorile experimentale mai mici găsite pentru distanţele Si—O pot fi explicate, pe de o parte, prin contribuţia caracterului ionic al legăturii şi, pe de altă parte, prin numărul legăturii mai mare decît 1. Reprezentînd distanţele calculate mai sus în funcţie de numărul legăturii, se obţine curba din figura 21, care permite stabilirea cu uşurinţă a numărului legăturii Si—O pe baza distanţei măsurate roentgenografic. Astfel, pentru distanţa de 1,61 Å din β- cuarţ, rezultă că legătura are în proporţie de circa 55% caracter de dublă legătură. Aşa cum se va arăta mai departe, apariţia caracterului de dublă legătură se datoreşte interacţiunii ($p \rightarrow d$) π.

Acest mod de tratare a legăturilor Si—O pe baza metodei descrise de Pauling [28] pentru alţi compuşi ai siliciului permite înţelegerea mai profundă a particularităţilor legăturilor Si—O întîlnite în silicaţi, dar, în acelaşi timp, schimbă într-un mod radical imaginea tetraedrului [SiO_4] cu care ne-a obişnuit cristalochimia. În locul tetraedrului format din ioni de oxigen voluminoşi, care cuprind în spaţiul interior un cation al cărui volum este aproximativ egal cu cel al sferei închise între anioni (conform regulii rapoartelor dintre raza cationului şi raza anionului) (fig. 22 *a*), apare un tetraedru în care atomii de oxigen mai mici decît cel de siliciu

sînt fixaţi aproximativ pe direcţiile vîrfurilor unui tetraedru, în care însă unghiurile şi distanţele variază în limite destul de largi (fig. 22*b*), aşa cum se vedea în cele ce urmează. Un astfel de model „covalent" al bioxidului de siliciu a fost propus şi de Prianişnikov [53] în 1969.

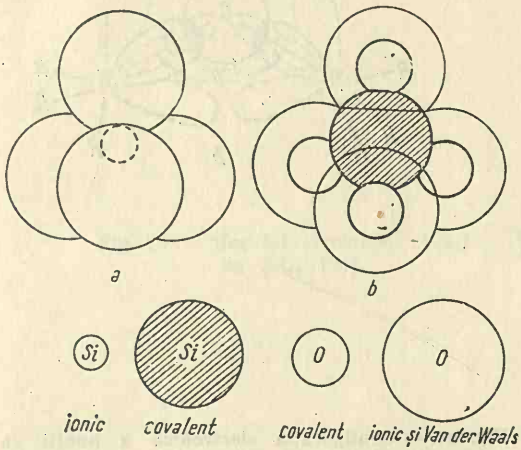


Fig. 22. — Modelele tetraedrului $[SiO_4]$: *a* — ionic; *b* — covalent.

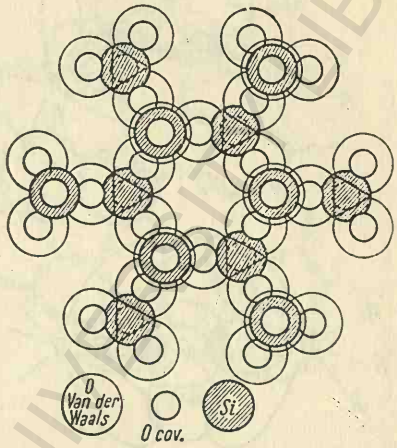


Fig. 23. — Modelul unui plan din structura cristobalitului.

În bioxidul pur, tetraedrele astfel formate se leagă între ele prin vîrfuri care formează o reţea tridimensională. Un plan dintr-o astfel de reţea, corespunzătoare cristobalitului, este prezentat în figura 23. Legarea tetraedrelor prin vîrfuri se explică, conform uneia dintre regulile lui Pauling [28], prin tendinţa spre stabilitate structurală maximă. Legarea tetraedrelor prin muchii sau prin feţe determină apariţia unei forţe de repulsie între nucleele pozitive ale atomilor de siliciu, care se apropie la o distanţă reprezentînd 0,58 şi respectiv 0,33 faţă de cea corespunzătoare legării prin vîrfuri luată egală cu unitatea. Ponderea caracterului ionic al legăturii este hotărîtoare în acest sens. În compusul SiS_2, în care legătura Si—S are mai puţin de 15% caracter ionic [54], tetraedrele se leagă printr-o muchie.

În cazul cuarţului, unghiul Si—O—Si este de 142°. La cristobalit, unghiul creşte la 150° [36]. În legătură cu aceste variaţii ale unghiurilor, care la silicaţi sînt mult mai mari, este interesant de urmărit configuraţia electronică a punţii de oxigen (fig. 24) [55]. Schema din figura 24 *a* arată situaţia în cazul hibridizării sp^3 a oxigenului din punte. Dintre cele patru orbitale hibride ale oxigenului orientate tetraedric, participă la formarea punţii numai cele două cu cîte un electron necuplat. Orientîndu-ne după valoarea unghiului, se poate constata că această configu-

rație electronică a punții practic nu se întîlnește la silicați. În cazul schemei din fig. 24 *b* orbitala *s* a oxigenului este utilizată în mai mare măsură la formarea legăturii, conducînd la hibridizarea sp^2 și la creșterea

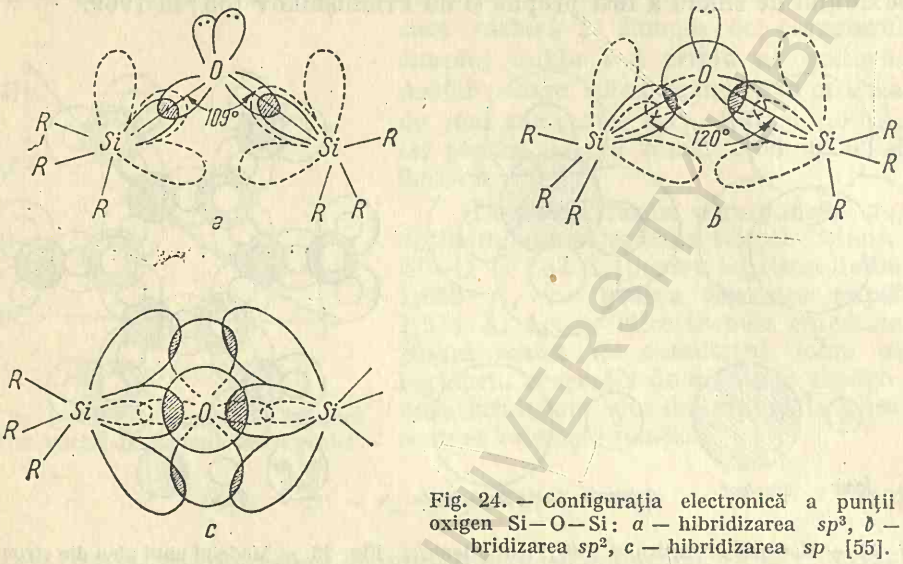


Fig. 24. — Configurația electronică a punții de oxigen Si—O—Si: *a* — hibridizarea sp^3, *b* — hibridizarea sp^2, *c* — hibridizarea *sp* [55].

unghiului pînă la 120°. Este o valoare mai apropiată de cele întîlnite la silicați, dar se regăsește relativ rar la structurile cristaline și, probabil, mult mai frecvent în sticle. A treia schemă (fig. 24 *c*) corespunde hibridizării *sp* a oxigenului. Unghiul de 180° permite electronilor *p* neparticipanți ai oxigenului să utilizeze parțial orbitalele *d* libere ale siliciului. Interacțiunea $(p \rightarrow d)\,\pi$ determină apariția unui caracter parțial de dublă legătură și micșorarea distanței Si—O. Ținînd seama că în majoritatea silicaților unghiurile Si—O—Si au valori cuprinse, în general, între 130 și 160°, rezultă că configurația electronică a punții de oxigen va corespunde cel mai frecvent unei stări intermediare între sp^2 și *sp*. În felul acesta se ajunge la ideea că electronii π joacă un rol important în tetraedrul $[SiO_4]$. Mai departe se va vedea că problema variației unghiurilor și a lungimii legăturilor poate fi abordată și în alte moduri.

Distanțele Si—O și unghiurile Si—O—Si egale indică energii de legătură egale. De aceea la topire nu este de așteptat descompunerea structurii tridimensionale a cristalului. Viscozitatea foarte mare a topiturii și scăderea destul de mică a densității indică într-adevăr că la topire au loc transformări structurale minime. Dispariția ordinii la distanță se datorește apariției unor defecte structurale în concentrație mică față de alte substanțe și mai ales variației întîmplătoare și în limite largi a unghiurilor Si—O—Si. Mica diferență structurală dintre topitură, respectiv sticlă și cristal, a fost sugerată de rezultatele unor studii roentgenografice și neutronografice asupra sticlei de cuarț. S-a constatat că se

regăsesc maximele de difuzie corespunzătoare în special cristobalitului. Se consideră că în realitate sticla de cuarţ este mai puţin dezordonată decît rezultă din modelul propus de Zachariasen (fig. 25 [11], [56]).

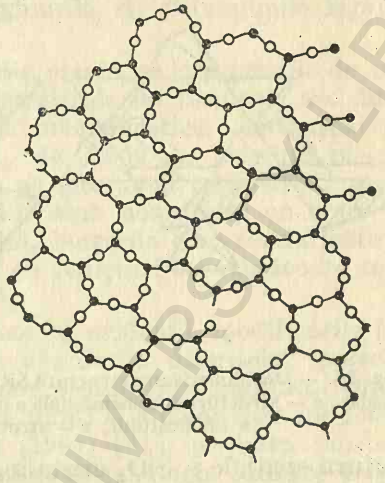


Fig. 25. — Modelul structurii sticlei de SiO_2 [24].

Rolul hotărîtor al variaţiei unghiurilor pentru procesul de dezordonare a structurii la topire a fost demonstrat într-un mod deosebit de convingător prin construirea unui model al sticlei de cuarţ [57]. Pe baza rezultatelor obţinute folosind spectroscopia în I.R. s-a stabilit că unghiul Si—O—Si mediu în sticla de cuarţ este de 163°. Considerînd acest unghi drept maximul unei distribuţii gaussiene şi folosind un program special cu ajutorul unui calculator, s-a dedus că unghiurile pot varia între 140 şi 180°. Warren, într-o lucrare recentă [58], rafinînd la maximum metoda de lucru, a efectuat o nouă determinare a curbei de distribuţie radială a densităţii electronilor pentru sticla de SiO_2 şi pe baza ei a indicat drept limite de variaţie a unghiurilor în sticla de cuarţ 110 — 180°. Folosind legături metalice flexibile între tetraedre, autorii lucrării [57] au construit modelul din 651 de tetraedre, imprimînd punţilor Si—O—Si unghiurile deduse din distribuţia gaussiană. Ei au demonstrat astfel că un spaţiu dat poate fi umplut cu tetraedre legate prin punţi cu unghiuri întîmplătoare. Pe baza modelului s-au putut calcula numărul de atomi din sferele de coordinare corespunzătoare primelor trei maxime de pe curba de distribuţie radială a densităţii electronice, precum şi densitatea. Numărul de atomi din cele trei sfere de coordinare corespunde bine cu cel calculat pe baza curbelor obţinute prin difracţia razelor X şi prin difracţia neutronilor. Densitatea calculată pe baza modelului este însă cu circa 4% mai mică decît cea determinată experimental.

În felul acesta se poate considera că s-a ajuns la o înţelegere satisfăcătoare a structurii sticlei de SiO_2, deşi mai sînt încă destule amănunte de clarificat.

Atunci cînd alături de SiO_2 se află şi oxizi alcalini sau alcalino-teroşi, se produce depolimerizarea structurii tridimensionale. O imagine intuitivă a acestui proces este dată de figura 26, unde, alături de o schemă

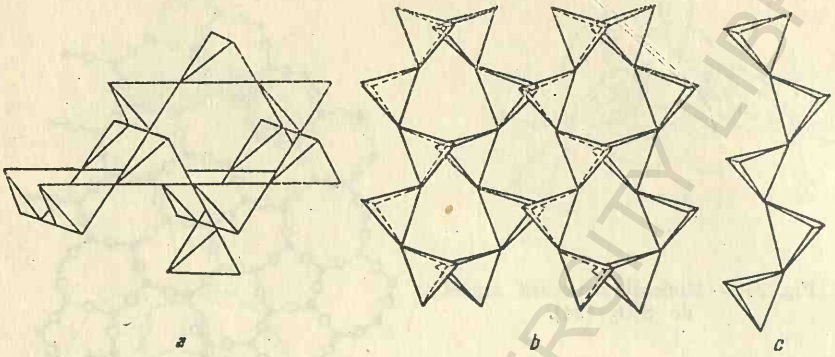


Fig. 26. — Depolimerizarea structurii SiO_2 o dată cu creşterea concentraţiei oxidului alcalin : *a* — structura tridimensională a cristobalitului ; *b* — structura bidimensională a bisilicatului ; *c* — structura liniară a metasilicatului.

a structurii spaţiale a SiO_2 cristalin, se prezintă structura bidimensională a bisilicatului şi cea liniară a metasilicatului de sodiu.

De curînd Pant şi Cruikshank [59] au verificat şi au precizat structura formei de temperatură ridicată (peste 700°C) a α-$Na_2Si_2O_5$. Ei au stabilit că bisilicatul este format din straturi bidimensionale încreţite de tetraedre, a căror formulă generală este $[Si_2O_5]_n^{2n-}$. Aceste straturi conţin inele de cîte şase tetraedre, aşa cum se vede şi în figura 26. Straturile sînt solidarizate între ele prin atomi de sodiu, care includ în sfera lor de coordinare atomi de oxigen din două straturi vecine. Numărul de coordinare al sodiului este 5. Patru atomi de oxigen se află la o distanţă medie de 2,347 Å, iar al cincilea la 2,600 Å.

Se poate considera că straturile sînt formate din lanţuri de tetraedre legate între ele prin vîrfurile unora din tetraedre. Unghiurile Si—O—Si din interiorul lanţurilor sînt de 139°, iar la punţile care leagă lanţurile între ele 160° (tabela 4).Forma de temperatură mai joasă (stabilă între

Tabela 4

Distanţele interatomice şi unghiurile dintre legături în cîţiva silicaţi simpli

Compusul	Distanţele (Å)		Unghiurile (grade)			
	Si—O_p	Si—O_{np}	O—Si—O_p	O—Si—O_{np}	Si—O—Si în lanţ	Si—O—Si între lanţuri
α—Cuarţ	1,61	—	—	—	142	—
α—Cristobalit	1,61	—	—	—	150	—
α—$Na_2O.2\,SiO_2$	1,63	1,578	105,4	113	139	160
β—$Na_2O.2SiO_2$	1,639	1,580	105	115	137	135
$Na_2O.SiO_2$	1,672	1,592	103	117	133,7	—
$CaO.SiO_2$	1,655	1,598	—	—	143	

610 şi 700°), β-$Na_2Si_2O_5$, are o structură asemănătoare [60]. Lanţurile nu sînt paralele, ci oarecum încrucişate, iar atomii de sodiu se împart în două categorii : unii au coordinarea 5, iar alţii 6. Din aceste motive, aşa cum se vede din tabela 4, atît unghiurile, cît şi lungimile legăturilor diferă faţă de forma α.

Cînd concentraţia oxidului de sodiu creşte, se rup punţile de oxigen care leagă lanţurile metasilicatice în straturile de bisilicat, aşa încît se obţine un polimer liniar. În lanţurile metasilicatice, distanţele Si—O puntat sînt de 1,672 Å, iar cele Si—O_{np} de 1,592 Å. Unghiul Si—O—Si în lanţ este de 133,7°. Astfel lanţurile au cîte două tetraedre în unitatea care se repetă [54]. Atomii de sodiu sînt coordinaţi cu cinci atomi de oxigen. Datorită coordinării sodiului, lanţurile sînt solidarizate între ele în reţeaua cristalină. Se consideră că structuri asemănătoare se regăsesc şi la Li_2SiO_3, Na_2GeO_3 şi Li_2GeO_3.

Datele centralizate în tabela 4 scot în evidenţă modificările importante în distanţele interatomice şi în unghiurile diferitelor perechi de legături, determinate de prezenţa ionilor alcalini în structură. Diferenţa dintre lungimile legăturilor ce formează punţi şi a celor care nu formează punţi a fost discutată de Cruikshank (1961) [61], pe baza posibilităţii formării unor legături ($p \rightarrow d$) π. El ajunge la concluzia că între distanţele interatomice P—O şi Si—O şi ordinul legăturii π, calculat prin metoda legăturilor de valenţă, există o dependenţă practic liniară. Pentru un lanţ metasilicatic convenţional cu unghiul Si—O—Si de 120°, el estimează teoretic o lungime de 1,70 Å pentru legătura din punte şi numai 1,56 Å pentru legătura care nu formează punţi. Faptul că în silicaţii reali diferenţele sînt în general mai mici s-ar explica prin disiparea sarcinii negative a ionului silicat şi, o dată cu acesta, a potenţialului său de a forma legături π prin formarea unor legături parţial covalente cu cationii. Această posibilitate depinde însă în mod esenţial de electronegativitatea cationului respectiv. Ipoteza este sprijinită de faptul că în wollastonit, unde calciul este mai electronegativ decît sodiul, diferenţa dintre cele două legături este mai mică (0,057 faţă de 0,080 Å la metasilicatul de sodiu). În felul acesta apare în evidenţă una dintre căile prin care cationii influenţează structura şi de asemenea faptul că ponderea legăturilor π variază de la silicat la silicat.

Atrage de asemenea atenţia faptul că unghiurile legăturilor siliciului diferă simţitor cînd se iau în considerare cele două legături cu atomii de oxigen puntaţi faţă de cele două legături cu atomii de oxigen nepuntaţi. Cea mai simplă explicaţie ar fi respingerea mai puternică dintre electronii neparticipanţi ai celor doi atomi de oxigen nepuntaţi mai apropiaţi de siliciu. Se pare însă că această explicaţie este prea simplă. McDonald şi Cruikshank [54] au reprezentat într-un grafic distanţele dintre perechile de atomi de oxigen puntaţi şi nepuntaţi în funcţie de distanţele corespunzătoare X—O, în care X poate fi Cl, S, P sau Si (fig. 27). Pentru fiecare element al cărui tetraedru [XO_4] a fost luat în consideraţie, punctele se plasează satisfăcător pe cîte o dreptă, remarcîndu-se însă pantele diferite ale

acestor drepte. Dacă s-ar porni de la ideea că într-un tetraedru legăturile medii sînt constante şi că lungimea lor este influenţată numai de suprapunerea legăturilor π, unghiurile rămînînd tetraedrice, atunci toate punctele ar trebui să se aranjeze de-a lungul liniei punctate corespunzătoare unghiu-

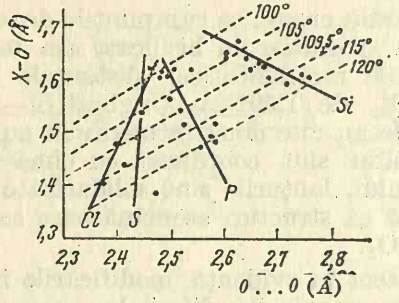


Fig. 27. — Variaţia distanţelor dintre atomii de oxigen puntaţi şi nepuntaţi în funcţie de distanţa X—O (X=Cl, S, P, Si) [54].

lui de 109,5°. Se observă că numai dreapta cloraţilor se apropie în oarecare măsură de această situaţie idealizată. Dacă, în altă ipoteză, legăturile π modifică lungimile legăturilor, dar în acelaşi timp se modifică şi unghiurile în aşa fel încît distanţele O—O să rămînă constante (admiţînd deci lipsa repulsiei), atunci punctele ar trebui să se plaseze pe drepte verticale. O astfel de situaţie corespunde în linii mari sulfaţilor. Probabil că şi în cazul cloraţilor repulsia joacă un rol minim.

În cazul fosfaţilor şi silicaţilor însă, dreptele au pante negative. Acest fapt poate fi explicat dacă admitem că forţele de repulsie dintre perechile de atomi de oxigen nepuntaţi sînt sensibil mai mari decît cele dintre atomii de oxigen din punţi. Aceasta înseamnă că atomii de oxigen nepuntaţi au sarcini negative mai mari decît cei din punţi. Pe baza unui calcul aproximativ rezultă că atomii de oxigen nepuntaţi trebuie să aibă o sarcină negativă mai mare cu circa o treime din sarcina unui electron.

Se deduce deci că în silicaţi structura tetraedrului este determinată atît de intervenţia legăturilor π, cît şi de respingerea mai intensă dintre atomii de oxigen legaţi mai strîns de siliciu.

Pe baza celor expuse mai sus se poate înţelege într-un mod intuitiv mecanismul variaţiei unghiului Si—O—Si (adică unghiul legăturilor punţii de oxigen) în prezenţa unui cation străin şi în funcţie de natura acestuia. În SiO_2 pur, între cei patru atomi de oxigen din tetraedru care „concurează" în utilizarea orbitalelor $3d$ libere ale siliciului se stabileşte un echilibru, care se traduce prin distanţe Si—O egale. Unghiul Si—O—Si se modifică numai atunci cînd, datorită creşterii temperaturii, creşte polarizabilitatea oxigenului. Cînd una dintre legăturile punţii se desface şi la ea se ataşează un cation mai puţin electronegativ decît siliciul, atunci oxigenul respectiv este mai slab polarizat în sensul opus siliciului. Electronii acestuia, mai „liberi", vor putea utiliza în mai mare măsură orbitalele d libere ale Si, aşa încît ordinul legăturii π va creşte, iar distanţa Si—O va scădea. Ca urmare, posibilităţile celorlalţi atomi de oxigen în

ceea ce privește utilizarea orbitalelor *d* ale siliciului vor scădea, ponderea legăturii π se va diminua și distanțele Si—O_p vor crește (vezi tabela 4). Așa cum s-a arătat în figura 24, scăderea interacțiunii ($p \rightarrow d$) π este însoțită de o modificare a hibridizării, care are drept consecință scăderea unghiului legăturilor punții de oxigen. Efectele acțiunii acestui mecanism se pot urmări la bisilicatul de sodiu (tabela 4). Introducerea unui al doilea cation în cazul metasilicatului accentuează și mai mult efectul. Cînd cationul este calciul, cu electronegativitate mai mare, efectul de disproporționare a legăturilor este mai puțin pronunțat.

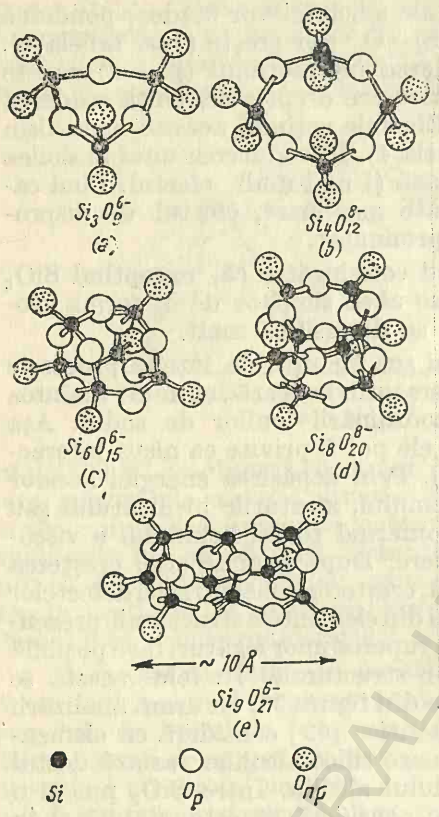
Toate acestea demonstrează în mod convingător că, exceptînd SiO_2 pur, în toți silicații tetraedrele [SiO_4] se abat simțitor de la forma geometrică corectă, iar energia legăturilor se diversifică mult.

Structurile silicaților discutați mai sus fac ușor de înțeles procesele ce se petrec la topire. La ridicarea temperaturii, cedează cu mult înaintea legăturilor Si—O legăturile datorate coordinării ionilor de sodiu. Așa cum s-a arătat mai înainte, după Müller ele pot fi privite ca niște interacțiuni între dipoli $—O^-Me^+$ (vezi fig. 7). Prin depășirea energiei acestor legături de către energia termică a sistemului, straturile bisilicatului sau lanțurile metasilicatului devin mobile, conferind totuși lichidului o viscozitate ridicată, datorită structurii polimere. După cum se știe, creșterea temperaturii determină, încă în stare solidă, creșterea concentrației defectelor structurale. Cu atît mai mult ele nu pot lipsi din elementele structurale prezente în topitură. Ca urmare a acestui proces, ruperea unor legături face posibilă apariția unor modificări ale elementelor structurale. În felul acesta se admite apariția unor cicluri, cum sînt cele din figura 28. În urma analizării rezultatelor a numeroase cercetări, Mackenzie [62] consideră că elementele structurale prezente în topiturile binare silico-alcaline variază destul de mult în funcție de concentrația oxidului alcalin. Între SiO_2 pur și o compoziție cu 10 — 20% oxid alcalin se consideră că este stabilă și în topitură o structură tridimensională dezordonată. Pentru concentrații mai mari de oxid alcalin, Mackenzie a imaginat o serie de modele de anioni, prezentate în figura 29. Între 12 și 33% oxid alcalin pot exista mai multe tipuri de elemente structurale, exprimabile, de exemplu, prin formule ca $(Si_{32}\ O_{68})^{8-}$ și $(Si_{24}O_{51})^{6-}$.

Dimensiunile acestor elemente structurale variază între 23 și 28Å.

Asemenea elemente structurale sînt de fapt adevărate fragmente de rețea tridimensională, pe a căror suprafață există cîțiva atomi de oxigen nelegați în punți, saturați cu ioni alcalini.

Modelul *e* din figura 29 corespunde la circa 25% molare oxid alcalin și are forma unui fel de tub format din trei inele de cîte trei tetraedre de SiO_2. Modelele *c* și *d* ar corespunde unei concentrații de 33% molare oxid alcalin, iar *a* și *b* concentrației de 50% molare, respectiv metasilicatului. Figura scoate în evidență preferința netă a autorului modelelor pentru anionii ciclici. Endell și Hellbrügge (citați în [62]), ținînd seama în mai mare măsură de structura silicaților cristalini, admit că între 0 și 33% molare oxid alcalin în topitură există fragmente de rețea tridimen-



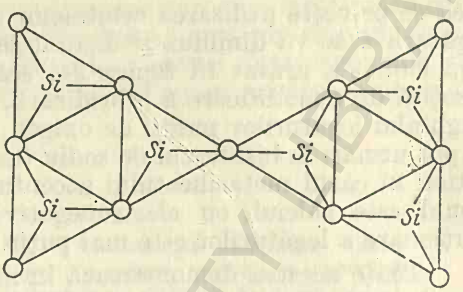


Fig. 28. — Ciclurile ce pot apărea o dată cu creşterea temperaturii [11].

Fig. 29. — Modele de anioni silicatici imaginate de Mackenzie [62].

sională şi straturi, iar între 33 şi 50% molare straturi şi lanţuri infinite. La compoziţia metasilicatului ar putea exista, pe lîngă lanţuri, şi cicluri. Între 50 şi 66% molare, lanţurile ar deveni din ce în ce mai scurte, amestecîndu-se cu ciclurile, apoi cu tetraedre SiO_4^{4-} separate.

Deşi în prezent nu se pot aduce argumente experimentale directe şi categorice în sprijinul modelelor prezentate mai sus, este neîndoielnic faptul că, pornind de la structura cristalelor, putem ajunge la o imagine verosimilă a structurii topiturilor de silicaţi. Sarcina nu este totuşi uşoară, deoarece, după cum se ştie [23], majoritatea silicaţilor au structuri mult mai complicate decît cele cîteva discutate mai sus.

Referindu-ne numai la aceste structuri simple, datele existente demonstrează suficient de convingător că topiturile lor sînt formate din elemente structurale polimere variate şi complicate. Cu toate acestea, se ştie că tendinţa de formare a sticlei, sau, mai bine zis, stabilitatea sticlelor formate, scade simţitor de la SiO_2 pur la bisilicat şi la metasilicat. În special aceasta din urmă se obţine greu în stare vitroasă şi devitrifică uşor.

Aceste fapte trebuie corelate, evident, cu prezenţa ionilor alcalini, respectiv cu apariţia unor atomi de oxigen nepuntaţi.

Dintre efectele multiple ale adiţiei de ioni alcalini, cele care ar putea avea implicaţii în ceea ce priveşte apariţia stării vitroase ar putea fi următoarele: a) accentuarea componentei π în legăturile Si—O_{np}, care provoacă micşorarea unghiurilor Si—O—Si din punţi şi prin aceasta rigidizarea punţilor, şi b) apariţia dipolilor, care prin natura coulombiană a legăturilor îşi exercită influenţa şi spre exteriorul structurii.

Lazarev [55] a arătat în mod convingător, pe baza spectroscopiei în IR, că o dată cu creşterea unghiului Si—O—Si creşte mobilitatea punţii. Cu cît unghiul este mai mic, deci legătura mai rigidă, îndoirea lanţului va necesita un consum mai mare de energie, iar revenirea lui la poziţia normală se va face mai uşor. În ceea ce priveşte dipolii, un lanţ de metasilicat poate fi asemănat, în mare, cu o prismă dreptunghiulară foarte alungită, pe ale cărei muchii se află elementele active dipolare. În momentul cînd cel puţin o parte din prismă se fixează prin intermediul dipolilor de alte lanţuri apropiate, partea liberă, sub influenţa vibraţiilor termice, este adusă repede la poziţia corectă corespunzătoare cristalului, cînd toţi ionii alcalini ajung la coordinarea normală în cristal.

În sticlele obţinute prin subrăcirea topiturilor silicatice trebuie să se regăsească, în funcţie de compoziţie, elemente structurale polimere de genul celor întîlnite în topituri. Varietatea structurală a sticlelor este îmbogăţită şi prin faptul că o dată cu creşterea temperaturii de topire polimerii se fragmentează.Este probabil că, în funcţie de temperatură, creşte concentraţia ciclurilor mici chiar numai din trei tetraedre, pentru a căror închidere este nevoie de un surplus relativ mic de energie (scăderea unghiurilor Si—O—Si de la circa 134 la 120°) şi care apoi se regăsesc în sticle.

Deşi luarea în considerare a naturii legăturilor chimice facilitează înţelegerea multor aspecte privind formarea stării vitroase la silicaţi, elaborarea unei imagini suficient de clare a structurii sticlelor silicatice mai necesită încă eforturi susţinute.

2.2.5. *Legăturile chimice în sticlele cu P_2O_5*

Fosforul, avînd pe stratul M $3s^2$ şi $3p^3$ electroni, se consideră [63] că formează patru legături orientate spre vîrfurile unui tetraedru pe baza unei hibridizări sp^3. Aşa s-ar explica existenţa în stările condensate a elementelor structurale tetraedrice. După cum se ştie însă, fosforul este pentavalent, datorită faptului că unul dintre electronii $3s$ poate promova uşor pe o orbitală $3d$, al cărei nivel energetic nu este prea ridicat, rezultînd o hibridizare sp^3d [36], [64]. Deci într-un tetraedru $[PO_4]$ cele patru legături P—O nu sînt echivalente, una dintre ele fiind mai scurtă şi trădînd în felul acesta un pronunţat caracter de dublă legătură. Tetraedrele $[PO_4]$ se regăsesc în toate modificaţiile polimorfe ale P_2O_5 în stare solidă.

Forma hexagonală conţine molecule P_4O_{10} (fig. 30), în care legăturile $P—O_p$ au 1,595 Å, iar legăturile $P—O_{np}$ exterioare 1,424 Å [65]. Acest gen de molecule, legate prin forţe Van der Waals, se regăsesc şi în vapori şi explică volatilitatea acestei forme de P_2O_5. Dacă, totuşi, aceste cristale sînt topite (la 422 ± 6°C), lichidul polimerizează repede. Forma ortorombică pare să aibă o structură spaţială formată din inele de cîte 10 tetraedre şi se topeşte între 550 şi 570°C. Ambele forme polimorfe sînt metastabile, la temperaturi ridicate (peste 70°C) se transformă în P_2O_5 tetragonal, care are o structură stratificată formată din inele de cîte şase tetraedre, şi se topeşte lent la 580 ± 5°C, dînd un lichid foarte vîscos [26].

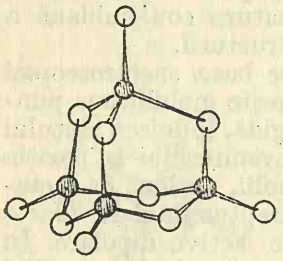


Fig. 30. — Schema moleculei de P_4O_{10} [26].

Energia de activare a curgerii vîscoase, apropiată de cea a topiturii de B_2O_3, sugerează că şi în cazul acesta trebuie să existe straturi [66], de data aceasta formate din tetraedre [PO_4], cu un vîrf inactiv din punct de vedere chimic. Structura unui astfel de strat este imaginată ca în figura 31. Straturile sînt legate între ele, probabil, prin forţe Van der Waals.

Cînd în structură intervin şi alţi oxizi, cum este, de exemplu, Na_2O, iau naştere diferiţi fosfaţi. S-a stabilit că fosfaţii cristalini au două tipuri de structuri moleculare : liniare şi ciclice. Fosfaţii liniari reprezintă lanţuri polimere de tetraedre cu formula generală $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$. Primii trei termeni sînt ortofosfatul de sodiu, pirofosfatul şi tripolifosfatul. Aranjarea atomilor în acest din urmă compus este prezentată în figura 32,

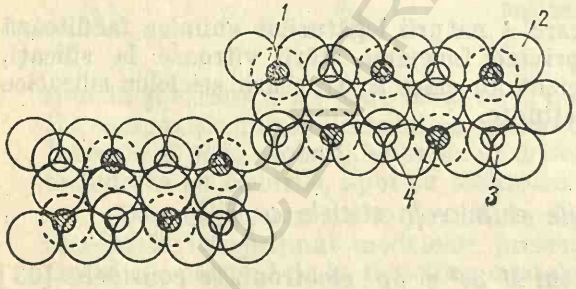


Fig. 31. — Structura unui strat de P_2O_5 vitros : *1*-oxigen sub planul figurii ; *2*—oxigen în planul figurii ; *3*—oxigen deasupra planului figurii ; *4*—fosfor [1].

după Davies şi Corbridge [67]. Fosfaţilor ciclici li se adaugă prefixul *meta* pentru a se distinge de cei liniari cu acelaşi număr de tetraedre [PO_4]. Formula lor generală este $(NaPO_3)_n$. Dintre fosfaţii ciclici au fost studiaţi roentgenografic trimetafosfatul şi tetrametafosfatul. Ambele serii de fosfaţi pot fi consideraţi ca rezultînd prin condensarea ortofosfaţilor conform reacţiei [63]

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_3P_3O_{10} + 2H_2O \qquad (11)$$

În ceea ce privește geometria tetraedrelor, se întîlnește același tablou complex ca și în cazul $[SiO_4]$. În structura $Rb\,PO_3$, una dintre puținele studiate în amănunt [68], au fost măsurate distanțe P—O între 1,44 și 1,62 Å. Unghiul punții P—O—P este de circa 129°. Unghiul O—P—O

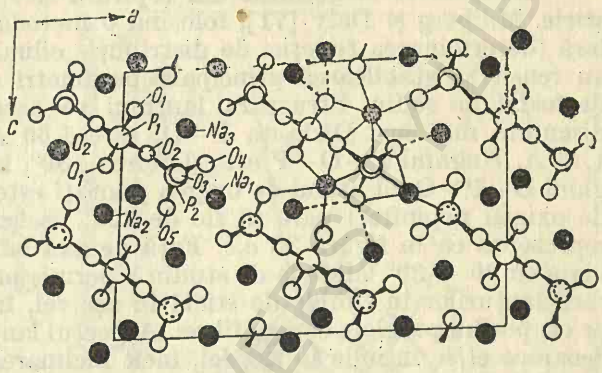


Fig. 32. — Aranjarea atomilor în tripolifosfatul de sodiu [67].

în lanț este de 102,5°, iar cel corespunzător atomilor de oxigen nepuntați 123°. Variații asemănătoare ale distanțelor interatomice și ale unghiurilor au fost determinate și în numeroși alți fosfați. Se pare că unghiul legăturilor punții de oxigen (P—O—P) variază în mod obișnuit în limite mai largi decît la silicați. Astfel, dacă la compușii cu sodiu acest unghi este de circa 130°, în β—$Ca_2P_2O_7$ el ajunge la 138°, în α—$Mg_2P_2O_7$ 144°, în α—$Cu_2P_2O_7$ 157°, iar în β—$Mg_2P_2O_7$ și β—$Zn_2P_2O_7$ atinge chiar 180° [69]. Așa cum s-a arătat în paginile precedente (vezi fig. 27), deformarea tetraedrelor poate fi înțeleasă luînd în considerație intervenția legăturilor π, influențate puternic de natura cationului, precum și forțele de repulsie, care apar în special între atomii de oxigen nepuntați și care, în cazul fosfaților, par să aibă o pondere mai mică decît în cazul silicaților.

La încălzire cedează mai întîi legăturile datorate dipolilor $-O^-Me^+$ și de aceea temperaturile de topire ale fosfaților sînt destul de joase. Este de remarcat totuși faptul că ele sînt mai ridicate decît temperatura de topire a P_2O_5 pur, confirmînd faptul că între straturile acestuia acționează forțe foarte slabe.

Elementele structurale din cristal se regăsesc și în topitură. O dată cu creșterea conținutului în P_2O_5, lanțurile scurte sînt înlocuite de altele mai lungi, iar la un moment dat apar cicluri și structuri bidimensionale ramificate [26], [31], [70]. Chiar și în topituri simple, cum ar fi cea a metafosfatului de sodiu, se pare că se stabilește un echilibru între lanțuri și cicluri. Deoarece metafosfatul cristalin conține numai formații ciclice, rezultă că la topire și, respectiv, la cristalizare se produc transformări importante ale elementelor structurale, din cicluri în lanțuri și invers. Determinarea concentrației ciclurilor într-o astfel de sticlă a fost utilizată pentru aprecierea gradului de cristalizare (vezi [26], p. 170).

Este locul să remarcăm aici că trecerea de la ciclu la lanţ şi invers, precum şi echilibrul dintre aceste tipuri de elemente structurale ce se stabileşte în topitură, se întîlneşte în toate cazurile discutate pînă acum, deşi nu totdeauna datele experimentale sînt la fel de sigure şi de complete.

Elementele structurale din topitură se regăsesc în mare măsură în sticle. Millberg şi Daly [71], folosind o metodă roentgenografică particulară (determinarea funcţiei de distribuţie cilindrică a diferenţei atomice), au reuşit să stabilească principalii parametri ai lanţurilor dintr-o sticlă de fosfat de sodiu. Structura lanţului se aseamănă cu cea a $RbPO_3$, discutată mai sus. Distanţa $P—O_p$ este 1,60 Å, iar distanţa $P—O_{np}$ de 1,46 Å. Unghiul P—O—P este de circa 130°, iar la atomul de fosfor unghiul O—P—O cu atomi de oxigen puntaţi este de 100°, pe cînd cu atomii de oxigen nepuntaţi pare să fie de 120°. Schematic structura se poate reprezenta ca în figura 33 *a*,*b*. Faţă de axa lanţului, tetraedrele sînt deviate cu 20 — 30°. Metoda de studiu a permis punerea în evidenţă a orientării lanţurilor în fibrele de sticlă în aşa fel, încît axele lanţurilor să fie pe cît posibil paralele cu axa fibrei. Aspectul lanţului se modifică (fig. 33*b*), deoarece el se întinde în aşa fel, încît înclinarea tetraedrelor faţă de axa lanţului dispare, iar tetraedrele se aranjează în alt mod.

Orientîndu-ne după datele privind structura $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ [69] şi după cea a trifosfatului [67] (fig.32), coordinarea sodiului este octaedrică.

Sticlele fosfatice sînt sticlele oxidice, pentru care structura polimeră a fost dovedită experimental şi recunoscută unanim de mult timp. Ca urmare, la studiul lor au fost folosite o serie de metode specifice chimiei polimerilor. Rezultatele obţinute vor fi discutate mai pe larg în capitolul 3, aici limitîndu-ne numai la prezentarea diagramei din figura 34, referitoare la sticlele fosfato-sodice [63]. Curbele indică în ce fel se repartizează atomii de fosfor (în %) între diferitele specii de polifosfaţi prezenţi în sticlă în funcţie de numărul care reprezintă lungimea medie a lanţurilor. Diagrama are meritul de a scoate în evidenţă faptul că structura este deosebit de complexă chiar în cazul unei sticle binare. În sticlă există, în general, mai multe specii de molecule polimere, a căror natură şi concentraţie depind, în condiţii de echilibru, numai de raportul dintre cei doi componenţi. Se poate remarca faptul că în condiţii extreme de compoziţie tind să predomine net moleculele mici de pirofosfat sau lanţuri lungi cu mai mult de nouă tetraedre [PO_4]. Printre curbe se remarcă şi o curbă *C* care indică prezenţa, între anumite limite de compoziţie, a fosfaţilor ciclici, aşa cum s-a arătat în paginile precedente. Dacă se neglijează atomii de fosfor incluşi în cicluri, atunci numărul care reprezintă lungimea medie a lanţurilor (numărul mediu de tetraedre într-un lanţ) se poate obţine din relaţia $\overline{n} = 2/[Na/P-1]$. Din acest număr se poate calcula apoi numărul de molecule polimere T la 100 de atomi de fosfor: $T = \frac{100}{\overline{n}}$, care este dat de asemenea pe abscisă.

Aşa cum se va remarca mai pregnant în capitolul următor, se pare că, alături de structura polimeră, sticlele au drept caracteristică comună

marea complexitate a acestei structuri, respectiv prezenţa în cadrul unui echilibru chimic-structural, dependent în primul rînd de compoziţie (dar şi de alţi factori, cum sînt istoria topirii şi istoria termică), a unui mare număr de specii polimere.

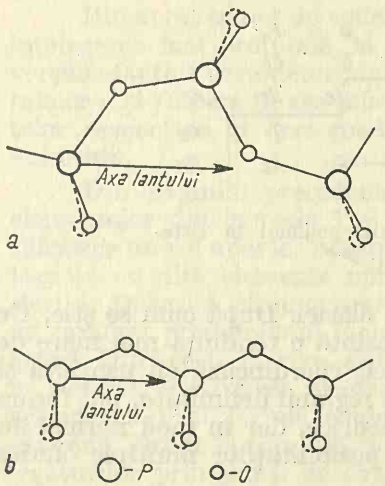


Fig. 33. — Lanţul de fosfat de sodiu normal (*a*) şi orientat în fibrele de sticlă (*b*) [71].

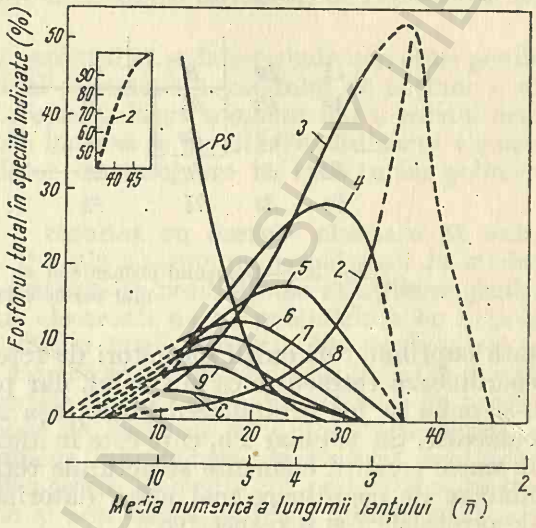


Fig. 34. — Distribuţia atomilor de fosfor între diferitele specii de polimeri în funcţie de lungimea medie a lanţurilor în polifosfatul de sodiu [63].

2.2.6. *Legăturile chimice în alte categorii de sticle*

Prezentarea amănunţită a corelaţiei dintre legăturile chimice şi particularităţile structurale care condiţionează obţinerea topiturilor în stare vitroasă pentru toţi compuşii care formează sticle sau sînt prezenţi în ele nu este posibilă în spaţiul disponibil şi nici nu ar corespunde scopului propus. De aceea în cele ce urmează vor fi trecute în revistă pe scurt tipurile de legături existente în diferitele grupe de substanţe interesante din punctul nostru de vedere şi unele implicaţii structurale.

2.2.6.1. Legăturile chimice în alte sticle oxidice

Elementele despre ai căror oxizi s-a vorbit în paginile precedente, formează legături σ pe baza orbitalelor p sau hibride $ns.np^m$, cu intervenţia mai mult sau mai puţin pronunţată a unor legături parţiale π. Datorită punţilor de oxigen bazate pe acelaşi tip de legături, aceşti oxizi dau naş-

tere la structuri polimere în prezența cărora tendința de formare a sticlei devine lesne de înțeles.

În sistemul periodic al elementelor, Phillips și Williams [36] au delimitat un grup mai mare de elemente care au proprietatea de a forma oxizi polimerizați (fig. 35). Se poate remarca faptul că regiunea delimi-

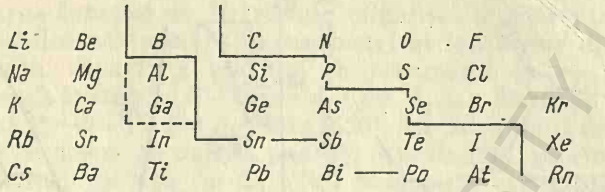


Fig. 35. —Domeniul elementelor cu oxizi polimeri în sistemul periodic [36].

tată cuprinde toți oxizii formatori de rețea clasici. După cum se știe, Ge coordinează tetraedric ca și siliciul, dar prezintă o tendință mai mare de a-și pune în joc orbitalele *d* libere, așa încît coordinează cu ușurință și octaedric. Sn și chiar Pb, care este în afara regiunii delimitate, pot forma în unele condiții elemente structurale tetraedrice, dar în mod normal au numere de coordinare mai mari, datorită posibilităților multiple oferite de orbitalele *f* și *d* respective.

As și în mai mică măsură Sb se comportă asemănător fosforului. As_2O_3 este cunoscut în stare vitroasă și este un bun formator de rețea pe baza elementelor structurale tetraedrice. Trecînd la Sb și mai ales la Bi, coordinarea tetraedrică este mai puțin frecventă.

În grupa a 3-a, porțiunea delimitată în sistemul periodic trebuie extinsă din punctul de vedere al sticlelor în așa fel, încît să includă și Al și Ga. Deși aluminiul prin configurația $3s^2\ 3p^1 \rightarrow 3s^1\ 3p^2$ funcționează ca trivalent, datorită stării sale deficitare în electroni poate forma elemente structurale tetraedrice cu parteneri care au caracter donor, cum este oxigenul. Din această cauză, deși nu formează singur sticlă, se poate intercala cu ușurință printre tetraedrele de $[SiO_4]$, constituind astfel un component important în numeroase sticle industriale. Galiul are în mare măsură o comportare asemănătoare cu cea a aluminiului, în ultimii ani sticlele cu conținut de galiu fiind studiate cu interes.

În principiu, creșterea coordinării datorită legăturilor donor-acceptoare cu utilizarea orbitalelor $(n-1)d$ și $(n-2)f$ libere ale elementelor amintite mai sus conduce la diminuarea tendinței de formare a sticlei prin subrăcirea topiturilor. Explicația cea mai accesibilă constă în faptul că poliedrele de coordinare, mai complicate decît tetraedrele, au posibilitatea să se lege între ele prin două sau chiar trei punți (adică prin muchii și fețe) cu mai multă ușurință decît tetraedrele, deoarece nucleele pozitive din interiorul lor rămîn la distanțe suficient de mari pentru a nu creea tensiuni exagerate. În felul acesta, elementele structurale formate sînt

rigide, nu se pot împleti într-un mod prea complicat, aşa încît la răcire se reordonează repede în structuri cristaline. Posibilitatea multora din aceste elemente de a coordina diferit în funcţie de diverşi factori exteriori şi complicaţiile structurale care pot apărea în topitură, mai ales cînd sînt prezente şi alte elemente cu legături asemănătoare, determină inexistenţa unei limite nete de separare între oxizii formatori de reţea şi cei neformatori.

Din acest punct de vedere pare util să se întreprindă cercetări pentru înţelegerea mai profundă, la nivel electronic, a modului de acţiune a diverşilor factori care determină creşterea la un moment dat a rolului orbitalelor *d* şi *f* libere în aşa măsură, încît să se modifice coordinarea elementelor respective şi deci modul lor de integrare în structurile polimere existente.

Din paginile precedente a rezultat cu destulă claritate că oxizii elementelor din grupele 1 şi a 2-a ale sistemului periodic au în sticlele silicatice un rol aparte. Aceste elemente au posibilitatea să utilizeze pentru legarea cu alte elemente numai electronii de pe orbitalele *s* cu acţiune sferică. Datorită electronegativităţilor mici, legăturile lor cu oxigenul au un caracter predominant ionic, care se accentuează de sus în jos în fiecare grupă. Din aceste motive, elementele alcaline şi alcalino-teroase nu permit, în general, localizarea electronilor de legătură între doi atomi legaţi, ci acţionează prin forţele coulombiene determinate de excesul de sarcină existent. Drept consecinţă, ionii acestor elemente nu permit continuarea legăturilor prin punţi de oxigen şi acţionează ca nişte inhibitori ai polimerizării, blocînd legăturile active ale punţilor. Influenţa pe care o exercită aceşti ioni asupra structurii şi prin aceasta asupra proprietăţilor sticlelor oxidice este mult mai complexă, aşa cum s-a arătat în special la discutarea silicaţilor. Multe date preţioase pot fi găsite în lucrările lui Wely şi Marboe [7], Dietzel [27] şi alţii.

Este evident că elementele despre care s-a amintit pînă acum nu sînt singurele ale căror oxizi intră în compoziţia sticlelor obişnuite. Datele ce se acumulează treptat tind să stabilească posibilităţile de obţinere în stare vitroasă, precum şi rolul şi influenţa în sticlele uzuale a oxizilor tuturor elementelor cunoscute.

Mulţi dintre oxizii metalelor de tranziţie, de exemplu, sînt utilizaţi din cele mai vechi timpuri pentru colorarea sticlei. Deşi orbitalele *d* şi *f* tind să favorizeze coordinări superioare, unii dintre aceşti oxizi, în special cei corespunzători valenţei maxime a metalului, coordinează şi tetraedric. Astfel Ti^{4+}, Mn^{6+}, Mn^{7+}, W^{6+} şi uneori Mo^{6+} se găsesc adesea tetracoordinaţi. Nu acelaşi lucru se întîmplă cu V^{5+}, care este înconjurat de un octaedru de atomi de oxigen atît de distorsionat, încît poate părea pentacoordinat [72]. Aceşti oxizi nu pot fi obţinuţi în stare vitroasă atît din cauza arătată mai sus, cît şi, probabil, datorită coexistenţei în topitură a ionilor cu valenţe diferite, apăruţi în urma disocierii termice. Ionii cu valenţă mai mică joacă rolul unor defecte structurale, care, alterînd cîmpul de forţe, facilitează reordonarea la răcire.

De obicei oxizii metalelor de tranziție ai lantanidelor și ai altor elemente se introduc în sticle în cantități mici pentru a influența anumite proprietăți, cum sînt, de exemplu, cele optice.

Studiile spectroscopice, combinate și cu alte metode, au arătat în numeroase cazuri că în sticlă se formează complecși comparabili pînă la un punct cu cei din soluțiile lichide. În funcție de mediul înconjurător se modifică atît coordinarea acestor ioni, cît și modul cum răspund la diferite solicitări energetice exterioare [73], [74]. Folosirea teoriei cîmpului liganzilor la studiul comportării acestor ioni în sticle conduce la rezultate la fel de interesante ca în cazul cristalelor sau al soluțiilor [75], [76] (vezi secțiunea 5.3).

2.2.6.2. Legăturile chimice în sticlele calcogenidice

Așa cum s-a mai arătat, elementele care intră în mod obișnuit în compoziția acestor sticle (vezi fig. 6) formează între ele legături predominant covalente. Ele se bazează tot pe orbitalele p, cu deosebirea că punțile sînt formate în general de S, Se sau Te. Rolul deosebit de important al coordinării cu cel mult patru vecini și al legării prin punți simple este la fel de pregnant. Se formează structuri polimere diverse, în special bidimensionale și liniare. Au fost remarcate cazuri cînd formarea sticlei devine posibilă în urma modificării ordinii apropiate la topire. Astfel, în compușii $SnSe_2$ și PbSe, metalele trec de la coordinarea 6 în cristal la coordinarea 4, respectiv 3 în topitură și sticlă [77].

Diferențele mici în valorile electronegativităților diferitelor elemente componente au drept consecință o diminuare a varietății tipurilor de legături prezente. În afara legăturilor covalente și a interacțiunilor donor-acceptoare, se vorbește în cazul unor anumite compoziții de manifestarea legăturilor de tip metalic [78], în care caz însă tendința de subrăcire în stare vitroasă scade.

Se pare că elementele grupei a 7-a au în aceste sticle o comportare comparabilă cu cea a metalelor alcaline și alcalino-teroase din sticlele oxidice. Datorită electronegativității foarte mari, halogenii se comportă ca niște ioni și nu permit continuarea punților. În felul acesta ei acționează ca niște întrerupători de lanțuri. Structurile obținute în felul acesta prezintă o asemănare izbitoare cu cele oxidice. În figura 36 se pre-

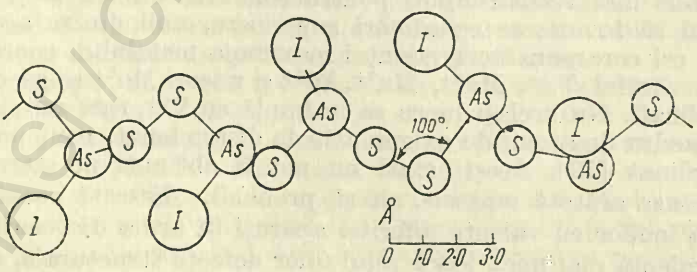


Fig. 36. — Structura unui polimer liniar din sulf, arsen și iod [26].

zintă ca exemplu un lanţ răsucit, format din atomi de sulf, arsen şi iod. Date mai ample asupra structurii şi proprietăţilor acestei categorii de sticle, mult cercetate în ultimii ani, se pot găsi în lucrările [26], [35], [79].

2.2.6.3. Legăturile chimice în sticlele halogenidice

În aceste sticle, punţile care leagă diferitele elemente structurale sînt formate din elementele grupei a 7-a. Sticlele pe bază de BeF_2 sînt cunoscute de mult, fiind utilizate de către Goldschmidt (1926) drept structuri model pentru sticlele silicatice. Se consideră că se formează tetraedre $[BeF_4]$, care se aranjează într-o structură spaţială asemănătoare celei a SiO_2. Asemănarea merge atît de departe, încît se cunosc şi modificaţii polimorfe ale BeF_2, corespunzătoare celor ale SiO_2. Curba de distribuţie radială a atomilor în BeF_2 vitros arată că tetraedrele sînt stabile şi în sticlă, dezordonarea remarcîndu-se în a doua şi a treia sferă de coordinare [80]. Topitura are o viscozitate ridicată, a cărei variaţie cu temperatura are o alură de tip Arrhenius, ca şi în cazul SiO_2, fapt explicat prin valoarea constantă a entropiei de configuraţie în domeniul de temperatură studiat [81].

Aceste date nu pot fi înţelese însă dacă se ia în consideraţie caracterul predominant ionic al legăturii Be—F (79%), aşa cum rezultă din relaţia lui Pauling [28]. Este de presupus că acestei cifre nu trebuie să i se acorde o importanţă prea mare, deoarece, în regiunea corespunzătoare unor diferenţe între electronegativităţi mai mari de 1,5, abaterea punctelor experimentale faţă de curba teoretică este de ordinul a $\pm$ 23% (vezi fig. 4).

Pe baza datelor structurale şi a proprietăţilor cunoscute trebuie să considerăm că ponderea legăturilor covalente este mult mai mare. Într-o asemenea alternativă, structura BeF_2 poate fi discutată într-un mod asemănător structurilor oxizilor. Prin promovarea unui electron *s* pe o orbitală *p*, se obţine configuraţia $2s^1 2p^1$, caracteristică hibridizării *sp* [36]. Pentru a obţine coordinarea tetraedrică trebuie să admitem că electronii fluorului pot utiliza parţial orbitalele *p* libere ale beriliului, dînd naştere astfel unor legături donor-acceptoare suficient de slabe pentru a explica temperatura de topire de numai 540°C. Astfel reţeaua tridimensională a BeF_2 se bazează pe punţi de fluor, care utilizează atît orbitalele hibride *sp* ale Be, cît şi parţial orbitalele *p* libere. Se pare că asemenea punţi de fluor, cu legături a căror natură nu este încă prea clar înţeleasă, se întîlnesc frecvent şi la fluoruri superioare, cum sînt SiF_4, VF_5 etc. Viscozităţile lichidelor sugerează asociaţii polimere. În cazul fluorurii de molibden, de exemplu, apare un tetramer în care legătura $Mo—F_p$ este cu 0,27 Å mai lungă decît $Mo—F_{np}$ [36].

Sticlele din BeF_2 pot include şi fluoruri ale metalelor alcaline, precum şi AlF_3. În ultimii ani se obţin şi sticle mixte oxidice cu fluoruri, în care se admite că alături de punţile de oxigen există şi punţi de fluor [82, 83].

O altă sticlă interesantă cu punți de halogen se obține din $ZnCl_2$. Se pare că este vorba tot de o coordinare tetraedrică, la fel ca la Be, Si și Ge [84], [85]. Spre deosebire de fluoruri, în cazul celorlalte halogenuri (cu Cl, Br, I) structurile stratificate sau de tip lanț sînt mai frecvente [36].

Este probabil că, în special în cazul halogenurilor elementelor grupei a 2-a, tendința de a forma sticle, ca și alte proprietăți, este influențată în mod esențial de ponderea reală a componentei covalente față de componenta ionică a legăturii chimice. Legăturile donor-acceptoare despre care s-a vorbit mai sus nu pot fi prea puternice în acești compuși. De aceea este de presupus că temperatura de topire este determinată de tăria componentei ionice a legăturilor. Dacă acestea cedează la o temperatură la care punțile de halogeni pot menține încă structura polimeră și în topitură, atunci o astfel de topitură poate fi subrăcită în stare vitroasă. Dacă însă, datorită ponderii mai mari a componentei ionice, topirea are loc la o temperatură la care energia legăturilor donor-acceptoare a fost depășită de energia termică a sistemului, atunci topitura are o structură ionică și nu mai poate fi răcită în stare vitroasă. Pe baza acestei ipoteze se poate înțelege de ce termenii următori din grupele a 2-a principală și secundară, $MgCl_2$ (cu temperatura de topire la 712°C) și $CdCl_2$ (cu temperatura de topire la 564°C), nu mai dau sticle.

2.2.6.4. Legăturile chimice în sticlele salinogenidice

Sticlele incluse în această categorie se obțin din diferite săruri, cum sînt azotații, sulfații, carbonații, sau din amestecuri în care intră și diferite cloruri. Cele mai studiate par a fi sticlele pe bază de azotați ai metalelor alcalino-teroase și alcaline. Din datele acumulate rezultă că, de regulă, se obțin sticle numai în amestecuri de azotați cu cationi monovalenți și bivalenți. Stabilitatea sticlelor este în general redusă, numai puține compoziții putînd fi obținute în cantități mai mari. O altă constatare importantă, pusă în evidență de figura 37, care prezintă centralizat domeniile de compoziții în care se pot obține sticlele din azotați, este faptul că temperatura de topire a amestecurilor obținute în stare vitroasă este sub 300°C [86]. Datele existente nu permit încă formarea unei imagini cît de cît clare asupra structurii sticlelor din astfel de săruri sau a topiturilor care permit obținerea lor. O trecere în revistă a diferitelor păreri exprimate în literatură se poate găsi în lucrarea [26].

Pe baza celor cunoscute despre structura altor sticle, pare logic să căutăm și în acest caz explicația în posibilitatea apariției în topitură în anumite limite de compoziție și temperatură, mai înguste decît în alte cazuri, a unor formații polimere.

Ubbelohde [87], discutînd formarea complecșilor asociativi la topire, arată că dezordonarea structurală atrage după sine micșorarea compensării sarcinilor electrostatice elementare în topitură față de cristal. Ca urmare, în topitură pot apărea interacțiuni între atomii vecini

care nu sînt posibile în solid şi care trebuie să dispară la cristalizare. El numeşte aceşti complecşi asociativi „anticristalini".

În sprijinul celor arătate mai sus, se remarcă faptul că energia de activare a proceselor de transport este mai mare la azotaţi decît la clo-

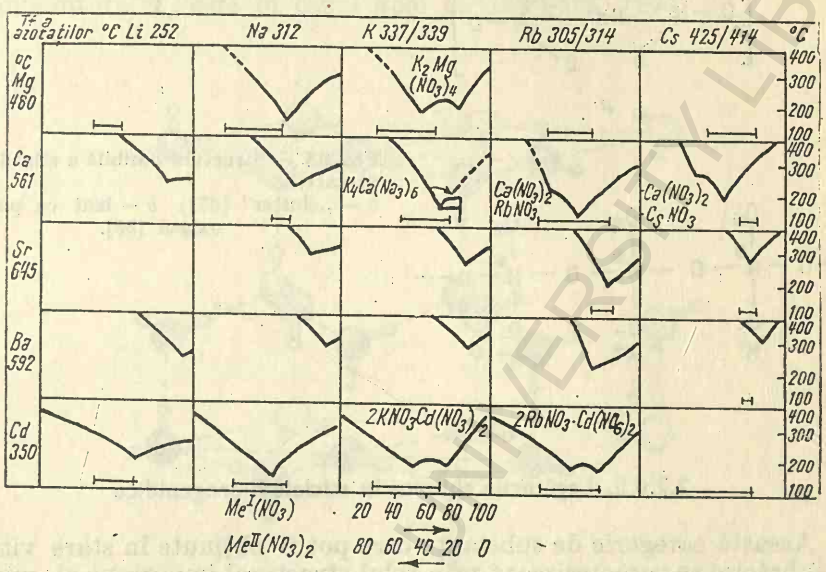


Fig. 37. — Domeniile în care se pot obţine sticle în sistemele binare de azotaţi, indicate prin bare orizontale [86].

ruri, iar spectroscopic se constată că la azotaţi maximumul de absorbţie se deplasează spre lungimi de undă mai mici, indicînd o împachetare mai strînsă a ionilor decît în cristal.

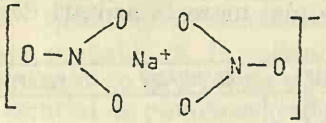
Alţi autori [85], [88] au constatat spectroscopic perturbarea grupei azotat prin asociere cu un metal bivalent şi formarea unor complecşi. Mărimea perturbaţiei depinde în mod sistematic de compoziţia sticlei.

Un asemenea complex asociativ, numit de Ubbelohde *cluster*, ar putea avea forma din figura 38 *a*. Spre deosebire de cristal, unde sodiul coordinează cu şase atomi de oxigen, în topitură se ajunge la o coordinare tetraedrică. Sarcina negativă disponibilă arată că posibilităţile de asociere nu sînt epuizate.

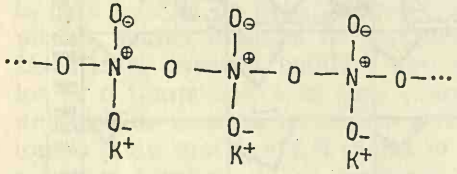
Müller [35] propune un mod de asociere bazat pe punţi de oxigen, ca şi în sticlele oxidice (fig. 38 *b*).

Deşi încă nu se poate lua atitudine în favoarea unei păreri sau alteia, pare neîndoielnic faptul că în amestecurile de săruri topite din care se pot obţine sticle există formaţii polimere sau complexe mai mult sau mai puţin dezvoltate. Constituirea lor se datoreşte unor forţe de legătură slabe, a căror acţiune este neutralizată de energia termică corespunzătoare unei temperaturi de circa 300°C. Din aceste motive, ca şi în cazul st i-

clelor halogenidice, sărurile sau amestecurile de săruri care au temperaturi de topire mai ridicate nu pot fi subrăcite în stare vitroasă.



a



b

Fig. 38. — Structura posibilă a sticlelor din azotaţi:
a — „cluster" [87]; *b* — lanţ cu punţi de oxigen [35].

2.2.6.5. Legăturile chimice în sticlele hidrogenidice

Această categorie de substanţe care pot fi obţinute în stare vitroasă prin subrăcire se caracterizează prin rolul structural important al punţilor de hidrogen. Atomul de hidrogen, avînd un singur orbital stabil (1*s*), nu poate forma mai mult de o legătură covalentă cu un alt atom. Rezultă că posibilitatea de a lega doi atomi se datoreşte în cea mai mare măsură forţelor ionice. Protonul „se lipeşte" de un anion, apropiindu-se pînă la distanţa de echilibru corespunzătoare razei anionice. În partea neecranată, el mai poate atrage, evident cu forţe mai slabe, încă un anion. Hidrogenul nu poate depăşi coordinarea 2. În general, protonul este mai apropiat de unul dintre cei doi anioni legaţi. Astfel, în gheaţă, deşi distanţa dintre doi anioni este 2,76Å, protonul se află la 1 Å distanţă de unul din atomii de oxigen şi la 1,76 Å de celălalt. O constatare importantă este faptul că numai cei mai electronegativi atomi pot participa la formarea legăturilor de hidrogen. Rezultă că astfel de legături pot apărea numai în prezenţa fluorului, oxigenului, azotului şi clorului, tendinţa scăzînd în ordinea enumerării. Legătura A—H... B poate fi considerată în general liniară, abaterile întîlnite uneori nedepăşind de obicei cîteva grade. Legătura cea mai lungă este foarte slabă. Energia necesară modificării lungimii ei poate fi exprimată prin relaţia $E = 12\ (D - D_0)^2$ kcal/mol, în care $D - D_0$ este variaţia lungimii în Å.

Prezenţa unor astfel de punţi de hidrogen determină apariţia unor formaţii polimere care înlesnesc subrăcirea în stare vitroasă. Datorită legăturilor de hidrogen, apa solidă are o structură spaţială asemănătoare

celei a bioxidului de siliciu (fig. 39) [28]. Există date care atestă posibilitatea obţinerii apei în stare vitroasă [26]. Folosind ecuaţia Vogel-Tammann-Fulcker şi datele existente privind viscozitatea apei, s-a calculat că temperatura T_g este în cazul apei de $162 \pm 1°K$ [89].

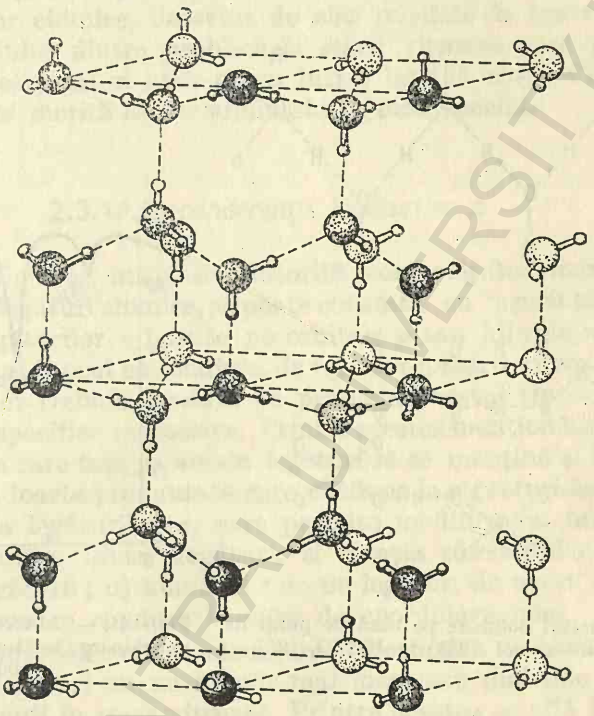


Fig. 39. — Structura apei solide [28].

Legăturile de hidrogen determină asocierea alcoolilor şi a altor substanţe asemănătoare în structuri polimere de tip lanţ (fig. 40). Se consideră că şi în unele săruri acide, cum este $KHSO_4$, legăturile de hidrogen conduc la formarea unor dimeri sau a unor lanţuri (fig. 40 *b*) care ar justifica obţinerea lor în stare vitroasă.

După cum se ştie, în sticlele obişnuite, chiar după topire la temperaturi ridicate, se păstrează o cantitate de apă identificabilă cu ajutorul spectroscopiei în I.R. sau al rezonanţei magnetice nucleare. Prin aceleaşi metode s-a demonstrat că maximul de la 1,74 μ corespunde legăturilor de hidrogen [90], care deci pot avea un anumit rol şi în sticlele oxidice industriale (fig. 41).

2.2.6.6. Sticlele organice

După cum se știe, carbonul formează patru legături prin intermediul orbitalelor hibride sp^3, datorită cărora dă naștere la marea varietate a substanțelor organice. În aceste substanțe s-ar putea considera că punțile sînt formate chiar din atomii de carbon. Datorită particularităților

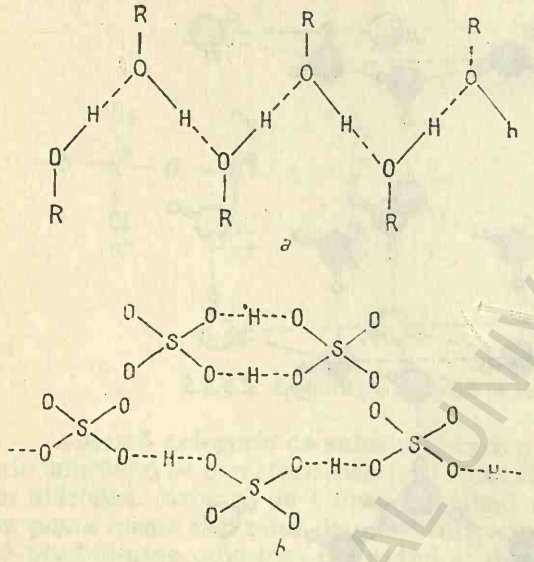


Fig. 40. — Structuri polimere pe bază de punți de hidrogen: *a* — alcool [28]; *b*—$KHSO_4$ [26].

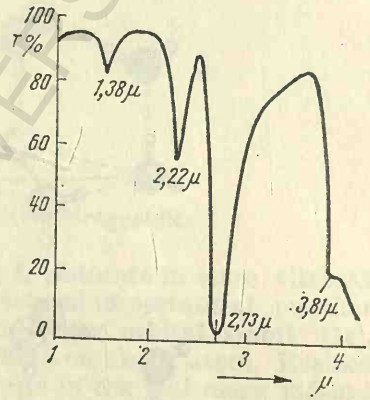


Fig. 41. — Absorbția în IR corespunzătoare legăturilor de hidrogen [90].

legăturilor carbonului, majoritatea substanțelor organice au molecule complicate și, în numeroase cazuri, formează polimeri tridimensionali, bidimensionali sau liniari. Polimerii organici produși industrial se obțin de obicei, cel puțin parțial, în stare vitroasă. Numeroase studii fundamentale privind starea vitroasă au fost efectuate asupra unor sticle organice.

Nu considerăm necesar să abordăm în această lucrare probleme legate de natura legăturilor chimice și de structura polimerilor organici, deoarece ele sînt tratate în amănunt într-o serie de lucrări în limba română [91] – [94]. Trebuie să remarcăm, totuși, că posibilitatea obținerii lor în stare vitroasă prin subrăcire este corelată, în mod unanim de către toți specialiștii, cu structura lor polimeră.

Ca și pînă acum, în cele ce urmează vor fi menționate și folosite datele utile pentru înțelegerea diferitelor proprietăți ale stării vitroase indiferent de natura anorganică sau organică a sticlelor pe care s-au făcut studiile.

2.3. Rolul legăturilor chimice în apariția stării vitroase

Datele prezentate sumar în paginile precedente, deşi reflectă marea diversitate structurală a substanţelor ce pot fi subrăcite în stare vitroasă, scot în evidenţă în acelaşi timp anumite regularităţi în ceea ce priveşte natura legăturilor chimice, deosebit de clar reliefate la toate categoriile de substanţe. Multe dintre problemele stării vitroase care preocupă în permanenţă pe cercetători apar acum într-o lumină nouă. Cîteva dintre aceste aspecte noi merită să fie subliniate în mod special.

2.3.1. *Preponderența legăturilor* σ

Deşi în sticle se întîlnesc, datorită compoziţiilor foarte variate, toate tipurile de legături chimice, se poate constata cu uşurinţă preponderenţa netă a legăturilor σ bazate pe orbitale p sau hibride $ns.\ np^m$. Devine astfel evident faptul că tendinţa de formare a stării vitroase prin subrăcirea topiturilor trebuie corelată cu prezenţa acestui tip de legături şi cu proprietăţile specifice respective. Printre acestea menţionăm : a) energia de legătură mare care face ca aceste legături să se menţină şi în topitură ; b) directivitatea foarte pronunţată care conduce la structuri bine definite ; c) maleabilitatea legăturilor σ, care permite modificarea, între anumite limite, a unghiurilor dintre legături, şi rotaţia elementelor structurale în jurul axei legăturii ; d) numărul mic de legături de acest tip realizate de un atom, ceea ce conduce la cifre de coordinare mici.

Toate elementele cu o structură electronică adecvată formării unor astfel de legături au un număr mai mare sau mai mic de compuşi care pot fi obţinuţi în stare vitroasă. Printre acestea se află S şi Se, care pot fi obţinute în stare vitroasă din topitură ca elemente pure.

În felul acesta se ajunge, în sfîrşit, la conţinutul ştiinţific al noţiunii de „formator de sticlă" sau „formator de reţea", introdusă de Zachariasen şi care a fost căutată necontenit de cercetători în cei aproape 40 de ani trecuţi de atunci, aşa cum s-a arătat în secţiunea 2.1. După cum era de aşteptat, această proprietate este legată de acea parte a învelişului electronic al atomilor care determină toate proprietăţile chimice şi o bună parte din proprietăţile fizice.

La fel de clar rezultă şi concluzia că tendinţa de formare a stării vitroase nu poate fi înţeleasă printr-o tratare simplistă pe baza unei singure proprietăţi, ci numai prin luarea în consideraţie a unui complex de factori legaţi de structura învelişului electronic, structura moleculară şi cinetica proceselor din timpul răcirii topiturilor.

2.3.2. *Rolul structural al „punților"*

În marea majoritate a substanțelor ce se pot solidifica în stare vitroasă se poate constata existența unor „punți" structurale care determină apariția de formații heteropolimere tridimensionale, bidimensionale sau liniare. Elementele care formează punțile dispun de obicei de două legături direcționate, a căror energie de legătură poate varia în limite largi în funcție de natura elementului, cele două legături putînd fi de energie egală sau diferită. În majoritatea sticlelor, punțile sînt formate din elementele grupei a 6-a, cînd cele două legături se bazează pe orbitale p sau hibride, așa cum s-a arătat mai înainte. Această situație nu pare obligatorie. Punțile formate din elementele grupei a 7-a includ și legături cu caracter donor-acceptor, iar punțile de hidrogen au în mare măsură un caracter ionic.

Este deosebit de important ca elementele structurale care compun structura polimeră să fie unite prin punți simple, adică, în alți termeni, prin cîte un singur vîrf al poliedrelor de coordinare. Într-o astfel de situație, punțile au toate proprietățile legăturilor σ descrise mai înainte, care se reflectă apoi în proprietățile polimerilor constituiți. Structurile formate din poliedre mici unite prin vîrfuri sînt cele mai stabile din punct de vedere energetic, fiind de asemenea și maleabile, deoarece își pot modifica configurația prin variația unghiurilor dintre legăturile punților și prin rotația unor părți componente ale structurii în jurul legăturilor σ. Toate aceste elemente variabile ale punților sînt sensibile la compoziție, fiind influențate în măsură mai mare sau mai mică de natura atomilor prezenți în structură alături de formatorii de rețea și de atomi ce formează punțile.

Modificările cele mai mari se produc atunci cînd în compoziție se includ elemente monovalente și bivalente care nu dispun de electroni p în stratul de valență. Aceste elemente, formînd legături predominant ionice, întrerup punțile și produc modificări substanțiale ale structurii polimere. Se poate deci considera că sensul științific profund al noțiunii clasice de modificator de rețea constă în imposibilitatea formării legăturilor σ pe baza orbitalelor p sau hibride. Din această cauză, elementele de acest fel joacă în structurile polimere rolul unor întrerupători de lanțuri.

Acum se poate deduce că preponderența legăturilor σ pe baza orbitalelor p sau hibride, menționate în paragraful 2.3.1, înseamnă de fapt un număr mare de punți, adică o structură polimeră suficient de dezvoltată. În acest fel, corelarea naturii legăturilor cu tendința de subrăcire în stare vitroasă apare mult mai evidentă.

2.3.3. *Rolul complex al legăturilor donor-acceptoare*

În substanţele care formează sticle, legăturile „pure" se întîlnesc rareori. Aşa cum s-a constatat în paginile anterioare, intervin frecvent legăturile donor-acceptoare a căror influenţă variază foarte mult în funcţie de natura atomilor participanţi, diversificîndu-se chiar şi în aceeaşi substanţă în funcţie de factorii exteriori. Din punctul de vedere al stării vitroase, acţiunea legăturilor donor-acceptoare are un caracter complex care ar putea fi sistematizat în felul următor: a) suprapunerea peste legăturile σ dînd naştere la legături cu un ordin superior şi b) crearea de noi legături care conduc la modificarea elementului structural de bază prin creşterea coordinării. În ambele cazuri, corelarea cu tendinţa de formare a sticlei nu este simplă.

Cînd suprapunerea legăturilor donor-acceptoare peste legăturile σ conduce la creşterea uniformă a energiei tuturor legăturilor, ca în cazul SiO_2, efectul este pozitiv. Polimerul este rezistent la temperaturi înalte, iar creşterea concentraţiei defectelor structurale cu temperatura este foarte lentă. Se obţine, după cum se ştie, una dintre cele mai preţioase sticle. Cînd însă în structură intervin şi modificatorii de reţea, redistribuirea interacţiunilor $(p \rightarrow d)\ \pi$ conduce la ceea ce Weyl numeşte disproporţionarea legăturilor chimice, cu toate consecinţele atît de bine analizate de el în opera sa de bază [7]. Folosind datele din tabela 4 şi figura 21, cele de mai sus pot fi ilustrate cantitativ. Astfel, faţă de ponderea de circa 53% dublă legătură în cuarţ, la introducerea unui ion alcalin în tetraedru legătura Si—O—Na are o componentă π de peste 65%, pe cînd celelalte trei legături Si—O—Si slăbesc, ponderea dublei legături reducîndu-se la circa 42% (la α-$Na_2O.2\ SiO_2$). Cînd la tetraedru se ataşează doi ioni alcalini, cele două legături Si—O—Na devin ceva mai slabe, avînd numai circa 60% dublă legătură, dar punţile slăbesc şi mai mult, ponderea dublei legături în Si—O—Si reducîndu-se la mai puţin de 22%. Influenţa naturii cationului ataşat la tetraedru poate fi exemplificată comparînd cifrele de mai sus corespunzătoare metasilicatului de sodiu cu cele corespunzătoare wollastonitului: în legătura Si—O—Ca, dubla legătură reprezintă circa 57%, iar în Si—O—Si circa 30%.

După cum se ştie, disproporţionarea legăturilor chimice conduce la scăderea simetriei, la creşterea mai rapidă a concentraţiei defectelor structurale cu temperatura şi, drept consecinţă finală, la scăderea tendinţei de subrăcire în stare vitroasă [7].

În asemenea condiţii, suprapunerea legăturilor donor-acceptoare peste legăturile σ în interiorul poliedrelor de coordinare ale diferitelor elemente formatoare de reţea are efecte negative din punctul de vedere al tendinţei de subrăcire în stare vitroasă.

Atunci cînd legăturile donor-acceptoare conduc la creşterea coordinării, efectele din punctul de vedere al stării vitroase pot fi de asemenea diferite. Se ştie că în cazul Be şi B creşterea coordinării dato-

rită legăturilor ($p \rightarrow p$) σ nu depăşeşte cifra 4, avînd drept efect înlesnirea formării structurilor polimere şi deci a sticlei. În alte cazuri însă (Al, Ga, Ge, Sn etc.), coordinarea creşte peste 4, poliedrele de coordinare se pot lega între ele prin cîte două-trei punţi (adică prin muchii sau feţe), obţinîndu-se polimeri rigizi care se ordonează repede la răcire. Efectul asupra obţinerii stării vitroase este deci negativ.

Intervenţia legăturilor donor-acceptoare în special în cazul elementelor cu orbitale *d* şi *f* libere furnizează baza ştiinţifică a noţiunii de elemente intermediare, care în coordinare tetraedrică acţionează ca formatoare de reţea, pe cînd în coordinare superioară devin modificatoare de reţea.

Caracterul complex al interacţiunilor datorită electronilor π demonstrează încă o dată ineficienţa regulilor simple puse în circulaţie în trecut.

2.3.4. *Fundamentarea ştiinţifică a clasificării sticlelor*

Luarea în considerare a naturii legăturilor chimice face posibilă fundamentarea ştiinţifică şi precizarea unui sistem general de clasificare a sticlelor care a început să se contureze în ultimii ani.

Ţinînd seama de rolul deosebit de important al punţilor în construirea structurilor heteropolimere şi în determinarea proprietăţilor lor specifice, natura punţilor pare un criteriu deosebit de raţional pentru o clasificare care să poată cuprinde toate sticlele cunoscute. Acest criteriu a fost deja utilizat în secţiunea 2.2.6.

La prima abordare, sticlele ar putea fi deosebite după grupa din tabela periodică din care fac parte elementele formatoare de punţi. Majoritatea sticlelor au punţi formate din elementele grupei a 6-a. O altă categorie importantă de sticle au punţile formate din elemente ale grupei a 7-a. Am văzut de asemenea posibilitatea obţinerii sticlelor pe baza punţilor de hidrogen. Într-un sens mai larg s-ar putea considera că şi elementele grupelor a 2-a, a 3-a, a 4-a şi a 5-a pot forma punţi care leagă între ele elementele din grupele a 6-a şi a 7-a. Singurul însă care poate într-adevăr înlocui punţile de felul celor descrise în secţiunea 2.3 este carbonul.

Sticlele studiate pînă în prezent pot fi cuprinse în şase grupe mari: oxidice, calcogenidice, halogenidice, salinogenidice, hidrogenidice şi organice. Singurele categorii pentru care denumirea nu sugerează natura punţii, ci natura substanţelor din care se obţin sticlele, sînt cele salinogenidice şi cele organice. Dacă în privinţa sticlelor organice lucrurile sînt clare şi o schimbare a denumirii nu ar aduce nimic nou, în ceea ce priveşte sticlele salinogenidice sînt necesare încă numeroase precizări. În prezent, structura polimeră a acestor sticle nu poate fi susţinută cu argumente suficient de sigure şi, ca urmare, nu se poate preciza nici natura aventualelor punţi. De aceea denumirea aleasă este menită să suplinească

lipsa de precizie pînă ce se vor acumula date experimentate concludente. Ca o alternativă, ar putea fi pusă în discuţie denumirea complecsoidice ca o aluzie la complecşii ce se formează în unele dintre ele.

În fiecare categorie sînt posibile subdiviziuni fundamentate la fel de raţional. Necesitatea unor asemenea subdiviziuni este simţită deocamdată numai în grupa sticlelor oxidice, în care se încadrează majoritatea absolută a sticlelor anorganice produse industrial. În prima subdivizare se poate indica elementul structural care contribuie în mod esenţial la formarea structurii polimere. Astfel se deosebesc sticlele silicatice, boratice, fosfatice, borosilicatice etc. Într-o a doua etapă a subdivizării se pot indica, aşa cum se obişnuieşte în industrie, principalii componenţi ai sticlei (sticle silico-sodice, silico-calco-sodice, silico-boro-sodice etc.).

În cadrul grupelor sticlelor calcogenidice şi halogenidice mai este încă, în rezervă, posibilitatea separării unor subgrupe prin indicarea concretă a elementului care formează puntea (sticle sulfidice, selenidice, cloridice etc.).

Astfel se poate constata faptul că, în ciuda marii diversităţi a substanţelor care formează sticle, urmărirea naturii legăturilor chimice ne conduce fără greş la recunoaşterea unei caracteristici generale comune, structura polimeră, şi la un criteriu ştiinţific de clasificare, natura punţilor, care asigură formarea polimerilor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 3

Starea vitroasă prin prisma structurii polimere

Posibilitatea existenţei unei corelaţii între structura polimeră şi starea vitroasă a fost intuită de o serie de cercetători încă în perioada cînd se elaborau teoriile structurale de mare circulaţie ale lui Lebedev şi Zachariasen. Astfel, Berger, în 1927 [95], încearcă să explice creşterea viscozităţii la răcirea topiturilor de silicaţi printr-un proces de asociere-polimerizare. Tot în 1927 Sosman (citat în [24]) prezintă structura sticlelor silicatice, inclusiv a celei de SiO_2 pur, ca fiind formată din lanţuri îndoite într-un mod complex şi interconectate. O astfel de schemă a structurii sticlei de SiO_2 este dată în [2].

Idei în sensul admiterii unei structuri moleculare şi polimere se întîlnesc şi la alţi cercetători, ca Weyl în 1932, Seddon în 1939 [96] etc. În ultimele două decenii, numărul cercetătorilor care interpretează proprietăţile sticlelor prin prisma structurii polimere creşte mereu.

Cele arătate în capitolul 2 permit în prezent să se constate că abordarea problemelor stării vitroase pe baza structurii polimere este singura cale bine fundamentată ştiinţific şi cu adevărat cuprinzătoare şi deschizătoare de noi perspective. Vechile şi mult discutatele teorii apar acum ca nişte cazuri particulare cu aplicabilitate restrînsă. Astfel teoria reţelelor spaţiale dezordonate corespunde unui polimer tridimensional şi este considerată aplicabilă sticlei de SiO_2 sau BeF_2. Admiţînd o creştere progresivă a defectelor structurale, ea poate modela satisfăcător şi structura sticlelor silicatice cu un conţinut redus de oxizi alcalini sau alcalino-teroşi. Modelul cristalitelor nu intră în contradicţie cu structura polimeră şi ar putea corespunde în principiu oricărei sticle în care condiţiile de topire şi de răcire au permis apariţia unor regiuni cu un grad de ordonare mai ridicat. Pentru sticlele obişnuite, o asemenea structură trebuie totuşi considerată drept o stare excepţională. Numeroase alte teorii întîlnite în literatură nu se referă de fapt la structura la nivelul atomic şi molecular, ci la nivel submicroscopic, reflectînd structura microheterogenă a unor sticle.

În cele ce urmează vor fi discutate cîteva dintre problemele ce se pun o dată cu abordarea stării vitroase prin prisma structurii polimere, folosind lucrările din ultimii ani care tind să deschidă noi perspective atît pentru studiul sticlelor, cît şi pentru fabricarea şi utilizarea lor.

3.1. Dezordonarea structurii polimere cu creşterea temperaturii

Unul dintre fenomenele a cărui înţelegere beneficiază substanţial de cunoaşterea naturii legăturilor chimice şi a tipului de structură polimeră este modul de dezordonare a structurii o dată cu creşterea temperaturii şi în special la topire. La examinarea fenomenului este raţional să se ţină seama de structura polimerului.

Dacă se începe cu un polimer tridimensional avînd ca model structura SiO_2, se constată că mecanismele prin care se poate produce dezordonarea sînt relativ limitate. Evident, creşterea temperaturii determină, aşa cum se ştie, creşterea concentraţiei defectelor structurale de diferite feluri după legi exponenţiale. În cazul structurii SiO_2, defectele obişnuite de tip Frenkel sau Schotki sînt însă mai puţin probabile, datorită energiei deosebit de ridicate a legăturilor chimice. Din această cauză, o astfel de structură are, în general, o concentraţie redusă de defecte, iar creşterea ei cu temperatura este foarte lentă. Totuşi, datorită distribuţiei maxwelliene a energiei cinetice a particulelor, chiar şi legăturile puternice se pot rupe, iar numărul acestor legături rupte creşte cu temperatura. După McKinnis şi Sutton [97], ruperea legăturilor $Si—O_p$ devine mai frecventă abia la temperaturi ridicate în topituri, cu 120—250°C peste temperatura *liquidus* a compoziţiei respective. Weyl [7] a sugerat drept consecinţă a unor asemenea evenimente apariţia unor aşa-numite centre *E* şi *D*, adică grupări de tetraedre cu exces şi deficit de oxigen. Cu creşterea temperaturii se produce şi o pierdere de oxigen din structură, mai ales cînd topirea se face în mediu reducător, astfel încît compoziţia ar putea fi exprimată mai corect prin formula $SiO_{2-x}(e^-_2)_x$. Un alt tip de dezordonare constă în modificarea numărului de tetraedre din unele cicluri care în structura normală au cîte şase tetraedre sau modificarea coordinării cîte unui atom de siliciu. Oricare dintre defectele amintite mai sus determină dispariţia ordinii la distanţă într-o regiune care cuprinde sute de atomi.

În capitolul precedent (secţiunea 2.2.4) s-a arătat însă că particularităţile legăturilor σ care formează punţile dintre tetraedre permit variaţia în limite largi a valorii unghiurilor Si—O—Si şi că, într-adevăr, în sticla de SiO_2 ele au valori variate şi mult diferite de cele din cristal. De aceea este mai verosimil să se considere că dispariţia ordinii la distanţă este determinată în mod esenţial de un proces de dezorientare datorită modificării la întîmplare a unghiurilor Si—O—Si. Faptul că integritatea

legăturilor se păstrează în general şi după topire, iar fragmentarea polimerului tridimensional nu este prea avansată se reflectă şi în valoarea foarte ridicată a viscozităţii topiturii.

Tendinţa redusă la cristalizare a sticlei de SiO_2 devine uşor de înţeles prin prisma celor arătate mai sus, în condiţiile în care la răcire viscozitatea creşte şi mai mult. Procesul de cristalizare este frînat şi de viteza redusă de difuzie a oxigenului din aer, care este necesar pentru realizarea reacţiei

$$2\,SiO_{2-x}(e^-_2)_x + xO_2 \rightarrow 2\,SiO_2 \qquad (12)$$

care condiţionează scăderea concentraţiei defectelor şi deci realizarea ordinii la distanţă.

În cazul polimerilor bidimensionali de tipul bisilicatului, în care straturile de tetraedre sînt legate între ele prin coordinarea ionilor alcalini, la topire cedează mai întîi aceste legături mai slabe, aşa încît straturile se pot deplasa unele faţă de altele. Aşa se explică atît temperatura de topire mai redusă, cît şi viscozitatea mai mică a topiturii. Agitaţia termică determină, pe lîngă apariţia unor defecte ca cele discutate mai înainte, fragmentarea şi înfăşurarea complexă a foilor de tetraedre. Pe măsură ce temperatura creşte, are loc un proces de depolimerizare, care lasă însă valenţe libere, active, gata să se recombine cînd nivelul energiei termice scade. Încreţirea, înfăşurarea şi, în general, deformarea foilor de tetraedre sînt posibile tot graţie maleabilităţii specifice legăturilor prin punţi simple.

Trecînd la polimerii liniari, constatăm că devine importantă şi o altă proprietate a legăturilor σ, şi anume posibilitatea rotaţiei elementelor structurale în jurul axei acestei legături. Datorită unghiului dintre cele două legături σ ale punţilor dintre tetraedre, rotaţia unei părţi din lanţ în jurul unei legături σ are drept consecinţă îndoirea lui cu un unghi care depinde atît de unghiul legăturilor din punte, cît şi de unghiul de rotaţie. Ca exemplu se prezintă în figura 42 deformarea unei molecule ipotetice de metasilicat de sodiu cu opt atomi de siliciu în urma rotaţiei cu 90° în jurul legăturii indicate prin *1* [21], [22].

Rotirea are şi numeroase alte efecte care pot contribui la dezordonarea structurii. Astfel, prin îndoirea lanţului pot apărea goluri structurale în regiunile indicate prin *a* şi *b*. Ramura superioară, îndoindu-se, poate determina deformarea lanţurilor vecine. Prin rotire poate surveni modificarea coordinării ionilor de sodiu din partea superioară a lanţului. În interiorul lanţului apar tensiuni datorită schimbării poziţiei relative a unor atomi, cum sînt cei doi oxigeni notaţi cu *2* şi *3*, sau cei doi ioni de sodiu, notaţi cu *4* şi *5*. Aceste tensiuni conduc la modificarea unghiurilor legăturilor respective. Asemenea mişcări de rotaţie se pot produce în jurul oricărei legături σ, frecvenţa şi amplitudinea lor depinzînd de nivelul energiei termice. Devine astfel evident că împletirea lanţurilor este cu atît mai complexă şi reordonarea lor cu atît mai dificilă, cu cît lungimea lor e mai mare şi compoziţia chimică mai variată.

În capitolul 2 (secţiunile 2.2.2 şi 2.2.3) s-a putut constata că în numeroase cazuri creşterea temperaturii conduce la stabilirea unui echilibru între lanţuri şi cicluri, care complică şi mai mult tabloul prezentat

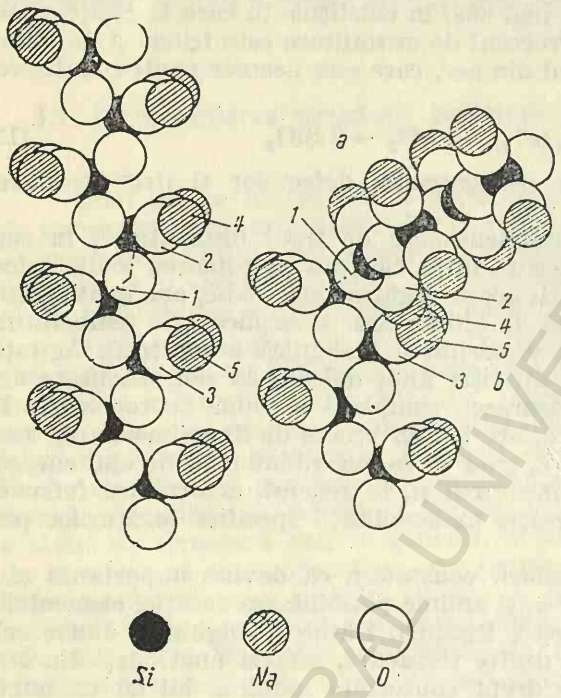


Fig. 42. — Efectul rotaţiei în jurul unei legături în cazul unei molecule ipotetice de metasilicat, cu 8 atomi de siliciu. Lanţul a fost construit pe baza modelului covalent al tetraedrului [SiO_4].

mai sus. La silicaţi se pare că această tendinţă la ciclizare este deosebit de pronunţată, în ciuda marii energii a legăturii Si—O. În cazul polisiloxanilor, ciclizarea se produce începînd de la circa 350°C şi se explică prin formarea unui produs intermediar tocmai datorită îndoirii lanţurilor descrise mai sus. Reacţia poate fi prezentată în felul următor [31], [98] (fig. 43):

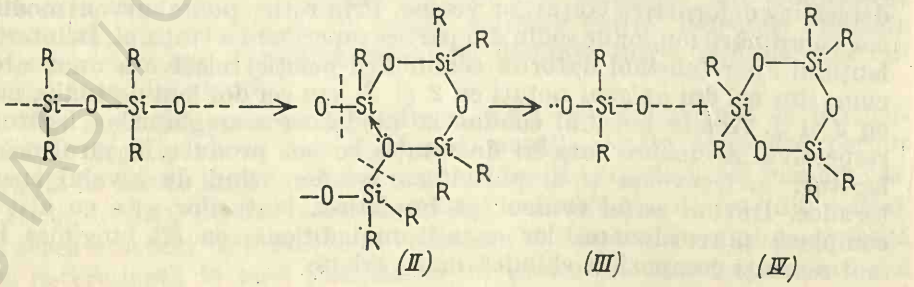


Fig. 43. — Ciclizarea unui lanţ siloxanic [31, 98].

Se știe că, în cazul silicaților, anionul ciclic $Si_3O_9^{6-}$ se întîlnește frecvent. De altfel, privind schemele structurilor cristobalitului (fig. 23) și a bisilicatului (fig. 26), se poate constata că în ambele sînt prezente cicluri din cîte șase tetraedre chiar dacă structura bisilicatului poate fi privită și ca provenind din condensarea unor lanțuri metasilicatice.

Este de presupus că echilibrul dintre lanțuri și cicluri are un rol important în determinarea proprietăților silicaților atît în stare topită, cît și în stare vitroasă, dar pînă în prezent acest aspect este practic nestudiat.

Atît ciclizarea, cît și structura specifică a lanțurilor de silicați fig. 42), care se pot asemăna cu niște prisme destul de rigide datorită cationilor alcalini plasați pe muchii, diferențiază comportarea lor în procesul de formare a sticlei. Metasilicații alcalini prezintă o tendință redusă la subrăcire, cristalizînd ușor, spre deosebire de lanțurile elementare de S sau Se și de lanțurile din sticlele calcogenidice și din polimerii organici, care sînt mult mai flexibile.

Este interesant de remarcat aici că gradul de dezordonare a structurii și posibilitatea obținerii topiturii în stare vitroasă se corelează cu temperatura de topire a substanței respective. Pe de o parte, Weyl [7] arată că o dată cu creșterea temperaturii de topire cresc concentrația defectelor structurale și gradul de disproporționare a legăturilor chimice. Centrele de asimetrie astfel formate favorizează reordonarea rapidă la răcire și deci fac imposibilă obținerea sticlei. Una dintre puținele excepții este SiO_2, fapt explicabil prin mărimea energiei legăturilor care limitează concentrația defectelor, așa cum s-a mai arătat. Rezultă că sînt favorizate substanțele cu o temperatură de topire redusă.

Pe de altă parte, Turnbull și Cohen [26], [99] arată că tendința de formare a sticlei este cu atît mai mare, cu cît este mai mică energia necesară pentru a provoca un anumit grad de dezordonare structurală, la o energie coezivă dată. Energia coezivă este exprimată destul de clar prin temperatura de vaporizare (T_v), iar energia termică la care se produce o dezordonare importantă este cea corespunzătoare temperaturii de fuziune (T_f). În lucrările citate mai sus se prezintă o serie de date care arată că tendința de formare a sticlei crește o dată cu creșterea raportului T_v/T_f, manifestîndu-se suficient de pronunțat la valori ale acestui raport egale sau mai mari decît 2. Asemenea valori se obțin în special la substanțe cu temperatura de fuziune suficient de scăzută.

Studierea mai profundă a proprietăților sticlelor rigide și topite prin prisma transformărilor suferite de structurile polimere în funcție de temperatură, dintre care unele au fost schițate mai sus, va permite înțelegerea numeroaselor fenomene care mai prezintă încă multe semne de întrebare.

3.2. Structura topiturilor obținute în stare vitroasă

Importanța structurii topiturii pentru obținerea unei substanțe în stare vitroasă a fost intuită de mult. Weyl [7] însă a avut ideea de a alege dintre diferitele modele structurale ale lichidelor studiate de fizicieni cîteva care corespund cel mai bine cu proprietățile topiturilor întîlnite în domeniul sticlei. Cele trei modele selecționate, denumite, după autorii lor, Frenkel, Bernal și Stewart, au fost descrise în alte lucrări [1], [2], [100], așa încît nu vor fi reluate aici. Dispunînd aceste modele, care reprezintă niște structuri-limită oarecum idealizate, la colțurile unui triunghi echilateral (fig. 44), Weyl reprezintă structura concretă a unei topituri printr-un punct în interiorul acestui triunghi. El consideră că, dintre topiturile uzuale, cea de SiO_2 pur poate fi comparată cu modelul Bernal, cea de B_2O_3 cu modelul Stewart, iar modelul Frenkel ar corespunde sărurilor ionice topite.

Prin prisma celor discutate în secțiunea 3.1 și în capitolul 2, se poate considera că spre vîrful B al triunghiului se plasează topiturile polimerilor tridimensionali cu punți avînd energii de legătură ridicate și uniforme. În domeniul vîrfului S se plasează polimerii bidimensionali și liniari, care în stare solidă au cel puțin două feluri de legături din punctul de vedere al energiei de legătură, iar în topitură formează agregate de diferite forme și dimensiuni. În regiunea vîrfului F se plasează topiturile de tipul ortosilicaților, în care anionii sînt reduși la dimensiunea elementului structural de bază (un tetraedru), iar legăturile ionice predomină net. O dată cu creșterea concentrației oxizilor alcalini și alcalino-teroși macroanionii ce se formează, se fragmentează treptat structura tinzînd spre vîrful F.

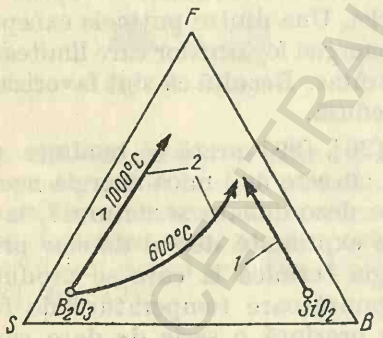


Fig. 44. — Triunghiul lui Weyl [7].

Pentru numeroase scopuri în cercetare și mai ales în practică, această imagine simplificată se dovedește suficientă. Ea permite explicarea comodă a scăderii tendinței de subrăcire în stare vitroasă a topiturilor o dată cu creșterea conținutului în oxizi modificatori de rețea. Așa cum s-a arătat în secțiunea 2.2.4 și în figura 29, o serie de cercetători au încercat să-și imagineze pe baza compoziției chimice elementele structurale a căror existență este posibilă în topituri.

Este însă neîndoielnic faptul că înțelegerea mai profundă și mai corectă a structurii topiturilor a început să se contureze o dată cu accep-

tarea naturii lor polimere şi cu folosirea experienţei acumulate în domeniul polimerilor organici.

Unul dintre primii care a adus argumente hotărîtoare în acest sens este Stevels [101]. Pe baza unor calcule relativ simple, el a demonstrat structura polimeră a silicaţilor într-o perioadă (1959) cînd nu existau încă nici un fel de dovezi experimentale. Notînd prin X numărul de atomi de oxigen nepuntaţi pentru un atom de siliciu, prin Y numărul de atomi de oxigen puntaţi pentru un atom de siliciu, iar prin R raportul dintre atomii de oxigen şi cei de siliciu *, el a stabilit pentru silicaţi şi fosfaţi relaţiile

$$\begin{aligned} O_{np} &= X = 2R - 4, \\ O_p &= Y = 8-2R, \\ O_{np} + O_p &= X + Y = 4. \end{aligned} \tag{13}$$

Valorile acestor mărimi calculate pentru cîţiva silicaţi şi fosfaţi, sînt prezentate în tabela 5. Urmărindu-le, se poate constata că bisilicatul trebuie să aibă o structură bidimensională, ca şi P_2O_5. Depolimerizarea

Tabela 5

Clasificarea fosfaţilor şi silicaţilor după Stevels

Compusul	O_p	O_{np}	R
SiO_2	4	0	2
$Na_2Si_2O_6$ P_4O_{10}	3	1	2,5
Na_2SiO_3 $NaPO_3$	2	2	3
$Na_4P_2O_7$	1	3	3,5
Na_4SiO_4 Na_3PO_4	0	4	4

totală se atinge la compoziţia ortofosfatului şi ortosilicatului, cînd $O_{np}=4$, iar $O_p = 0$. Mărimea O_p este utilizată adesea ca un fel de indicator al gradului de polimerizare. Pentru sticlele fosfatice obişnuite, O_p are valori între 1 şi 2, iar pentru cele silicatice obişnuite între 3 şi 3,4. Rezultă că sticlele silicatice utilizate în practică au un grad de polimerizare mai ridicat (polimeri bi- sau tridimensionali) decît cele fosfatice (structuri-lanţ).

Aşa cum s-a arătat în secţiunea 2.2.5, structura polimeră a sticlelor fosfatice a fost sesizată şi studiată de mult timp, în special datorită

* S-a preferat litera R în locul literei Z folosite de Stevels, pentru a evita confuziile în paginile următoare.

solubilității lor în apă și în alți reactivi. Astfel a fost posibilă folosirea cromatografiei pe hîrtie pentru separarea diferitelor specii de polimeri și de asemenea titrarea pH-metrică, rezonanța magnetică nucleară (datorită prezenței izotopului $^{31}_{15}P$ cu un spin nuclear egal cu 1/2), determinarea greutății moleculare prin centrifugare și alte metode care, toate au condus la rezultate comparabile [63]. În figura 34 (secțiunea 2.2.5) s-a arătat repartizarea atomilor de fosfor între diferitele specii de polimeri în funcție de lungimea medie a lanțurilor $\overline{n}$. Aici vom adăuga diagrama din figura 45, în care se pune în evidență influența naturii cationului

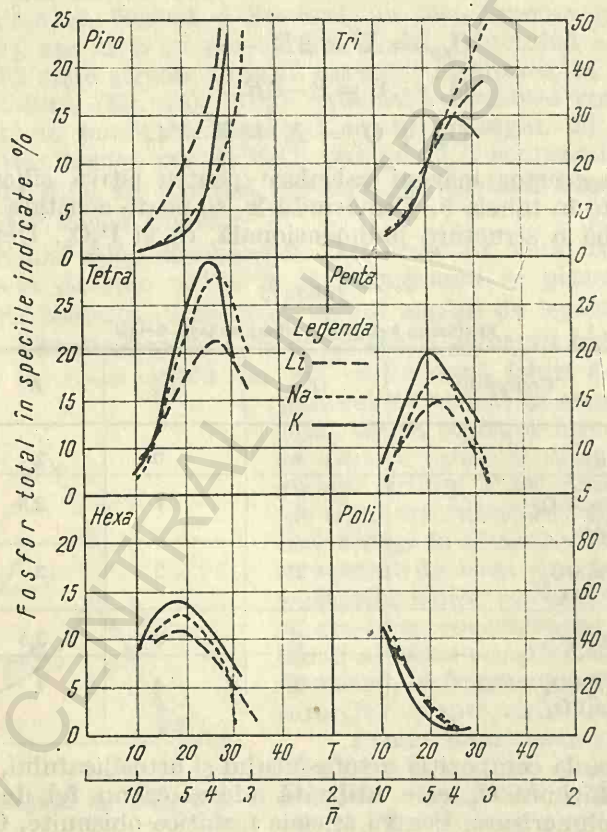


Fig. 45. — Influența naturii cationului asupra distribuției polimerilor fosfatici [63].

(Li, Na și K) asupra distribuției fosforului în diferite specii de polimeri în funcție de $\overline{n}$ și de T (care reprezintă numărul de molecule polimere la 100 de atomi de fosfor : $T = \frac{100}{\overline{n}}$).

Concluzia esenţială care se desprinde din aceste date este faptul că structura constă totdeauna dintr-un amestec de polimeri ale căror dimensiuni şi concentraţie depind de compoziţie şi, desigur, de unii factori externi, ca istoria topirii şi cea termică.

În mod firesc, diferiţi cercetători au căutat să înţeleagă legităţile distribuţiei polimerilor după greutăţile moleculare în funcţie de compoziţie. Pentru sticlele fosfatice, încercările în acest sens au fost uşurate de domeniul mai îngust de compoziţii corespunzător sticlelor şi în care datele experimentale arată că majoritatea polimerilor sînt liniari (vez fig. 34). Van Wazer şi colab. [102], [103] au elaborat două modele probabilistice pe baza a două ipoteze iniţiale, şi anume: 1) lanţurile sînt flexibile şi 2) lanţurile sînt comparabile cu nişte baghete rigide, neglijînd în ambele cazuri cantitatea redusă de cicluri şi de asemenea posibilitatea interconectării lanţurilor. Primul model este considerat mai potrivit pentru acizii fosforici, în care protonul este în mare măsură ecranat, iar cel de-al doilea pentru sticlele fosfato-alcaline în care atomii alcalini formează cu oxigenul dipoli mai activi.

Tratarea matematică relativ mai simplă în cazul primei ipoteze va fi prezentată în cele ce urmează, admiţînd că unităţile structurale de la capetele lanţurilor sînt distribuite în perechi la întîmplare, iar cele de la mijlocul lanţurilor formează grupuri mai mari. Notînd grupurile de la mijlocul lanţurilor MPO_3 prin m, iar pe cele de la extremităţi $M_2PO_{3,5}$ prin e, probabilităţile corespunzătoare se pot scrie astfel:

$$P_m = \frac{m}{m + \frac{e}{2}} \tag{14}$$

şi

$$P_e = \frac{\frac{e}{2}}{m + \frac{e}{2}}, \tag{15}$$

suma lor fiind egală cu unitatea. Probabilitatea de a se forma un polimer cu K unităţi de mijloc este

$$P_u = P_e P_m^K, \tag{16}$$

iar distribuţia în fracţii de greutate a polifosfaţilor liniari în funcţie de fosfor sau P_2O_5 devine (K fiind $\geqslant 0$)

$$W_{(K)} = \frac{(K+2) P_e P_m^K}{\overline{K} + 2}, \tag{17}$$

în care $\overline{K}$ este numărul mediu de unităţi de mijloc.

Valorile caracteristice $\overline{K}$ ale acestei distribuţii se obţin din

$$\overline{K} = P_e \sum_{K=0}^{\infty} K P_m^K = \frac{P_e P_m}{(1 - P_m)^2} \tag{18}$$

(pe baza teoremei algebrice $\sum_{x=1}^{\infty} x a^{x-1} = \frac{1}{(1-a)^2}$ cînd $0 < a < 1$). Deoarece $P_e = 1 - P_m$, din (18) rezultă că

$$\overline{K} = \frac{P_m}{1 - P_m}, \tag{19}$$

de unde

$$P_m = \frac{\overline{K}}{\overline{K} + 1} = \frac{\overline{n} - 2}{\overline{n} - 1}, \tag{20}$$

iar

$$P_e = \frac{1}{\overline{K} + 1} = \frac{1}{\overline{n} - 1}. \tag{21}$$

Înlocuind (20) şi (21) în (16), obţinem

$$P_u = \left(\frac{1}{\overline{n} - 1}\right)\left(\frac{\overline{n} - 2}{\overline{n} - 1}\right)^{n-2} \quad (\overline{n} \geqslant 2\,;\ n = 2, 3, 4), \tag{22}$$

în care $n = K + 2$ şi $\overline{n} = \overline{K} + 2$, indicînd numărul de atomi de fosfor într-un polimer şi, respectiv, numărul mediu de atomi de fosfor într-un grup de polimeri. O substituţie asemănătoare în (17) conduce la

$$W_{(n-2)} = \frac{n}{\overline{n}(\overline{n} - 1)}\left(\frac{\overline{n} - 2}{\overline{n} - 1}\right)^{n-2} \quad (\overline{n} \geqslant 2\,;\ n = 2, 3, 4). \tag{23}$$

Ecuaţia (23) reprezintă deci distribuţia căutată a polimerilor liniari în funcţie de numărul total de atomi de fosfor în ipoteza că $n = 2$ sau mai mare, iar sticla nu conţine M_2O nereacţionat (M poate fi H, Li, Na, K).

A doua ipoteză iniţială (cilindrii rigizi) se tratează mai complicat din punct de vedere matematic şi conduce la o ecuaţie pentru $W_{(n)}$ pe care o menţionăm numai cu titlu informativ, recomandînd celor interesaţi lucrarea originală [103]:

$$W_{(n)} = [-(4B \log_2 m) / (\sqrt{\pi A^3 \overline{n}})] \int_{n-1/2}^{n+1/2} n\,[\log_2 P_e + \\ + (n - 2) \log_2 P_m]^2 \exp(-C)\, dn. \tag{24}$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatele obţinute prin cele două metode de calcul sînt comparate cu rezultatele experimentale în figura 46. Se consideră că, într-adevăr, pentru sticlele fosfato-alcaline corespunde mai bine metoda bazată pe ipoteza cilindrilor rigizi. Se pare că un asemenea model statistic, care ar lua în considerare şi posibilitatea unei reorganizări structurale, ar

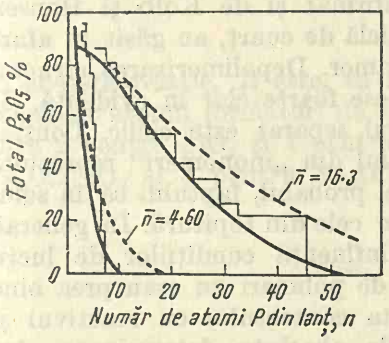


Fig. 46. — Compararea curbelor de distribuţie experimentale (linii pline subţiri) cu cele teoretice conform ipotezei cilindrilor rigizi (linii întrerupte) şi a lanţurilor flexibile (linii pline groase) [63].

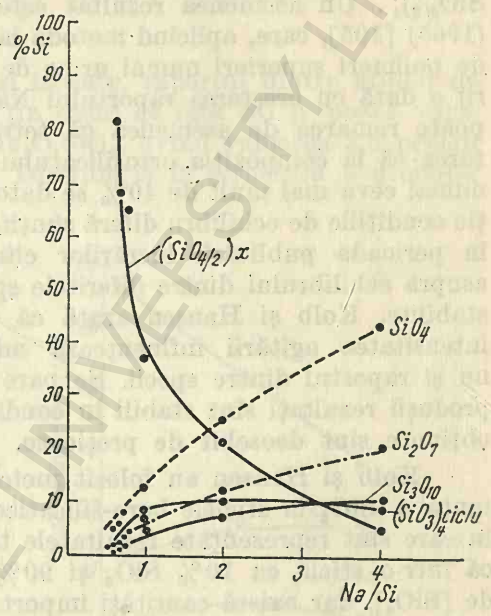


Fig. 47. — Distribuţia polimerilor în sticlele silico-sodice [104].

putea da rezultate şi mai bune. Dacă se încearcă tratarea unui domeniu mai larg de compoziţii, nu mai poate fi neglijată posibilitatea interconectării lanţurilor, apariţia ciclurilor şi a polimerilor bidimensionali, aşa încît situaţia se complică mult.

În cazul silicaţilor, sticlele obişnuite se plasează într-un domeniu de compoziţii mai bogate în SiO_2, aşa cum s-a arătat mai înainte. De aceea premisele sînt mai complicate.

Primele date experimentale care demonstrează pe o cale directă existenţa polimerilor în silicaţi au fost publicate de Lentz în 1964 [104]. Metoda utilizată se bazează pe înlocuirea cationilor din structură cu grupe $-Si(CH_3)_3$, printr-o reacţie de „silanare", care poate fi prezentată în felul următor :

$$Si(OH)_4 + 4(CH_3)_3 Si{-}OH \rightarrow Si[OSi(CH_3)_3]_4,$$

$$Si_2O(OH)_6 + 6(CH_3)_3 Si{-}OH \rightarrow Si_2O[OSi(CH_3)_3]_6, \qquad (25)$$

şi aşa mai departe pentru structuri polimere oricît de complicate. Primii patru termeni pot fi separaţi prin cromatografie de gaze. Pentru poli-

merii superiori nu s-a experimentat încă nici o metodă de separare. Dintre rezultatele lui Lentz sînt prezentate în figura 47 cele care se referă la soluţii de sticle din sistemul SiO_2—Na_2O în apă. În funcţie de raportul Na/Si, distribuţia siliciului în diferitele specii de polimeri variază sensibil. La valori ale raportului sub 1 predomină net polimerii superiori $SiO_{4/2})_x$. Un asemenea rezultat este confirmat şi de Kolb şi Hansen (1965) [105], care, aplicînd metoda la o sticlă de cuarţ, au găsit în afară de polimeri superiori numai urme de tetramer. Depolimerizarea structurii o dată cu creşterea raportului Na/Si iese foarte clar în evidenţă. Se poate remarca de asemenea că tetramerul separat este ciclic. Constatarea că la compoziţia ortosilicatului siliciul din „monomeri" reprezintă numai ceva mai mult de 40% se datoreşte, probabil, faptului că în soluţie condiţiile de echilibru diferă simţitor de cele din topitură. În general, în perioada publicării lucrărilor citate, influenţa condiţiilor de lucru asupra echilibrului dintre diferitele specii de polimeri nu erau prea bine stabilite. Kolb şi Hansen arată că durata contactului cu reactivul şi intensitatea agitării influenţează mărimile absolute determinate, dar nu şi raportul dintre specii. Se pare că, după reacţia cu trimetilsililul, produşii rezultaţi sînt stabili în condiţiile de lucru. Oricum, informaţiile obţinute sînt deosebit de preţioase.

Kolb şi Hansen au folosit metoda pentru a stabili modul de existenţă a SiO_2 în sticlele boro-silicatice şi boro-silico-litice. Din figura 48, în care sînt reprezentate rezultatele tabelate de aceşti autori, se deduce că într-o sticlă cu 10% SiO_2 şi 90% B_2O_3 predomină tetraedrele izolate de $[SiO_4]$, dar există cantităţi importante de dimeri, trimeri şi tetrameri. Polimerii superiori, reprezentaţi pe diagramă într-un mod arbitrar imediat după tetrameri, se află în cantităţi foarte mici în sticlele cu 10% SiO_2. În sticla care conţine şi litiu se constată o concentraţie mai mare a polimerilor superiori. Figura 49 prezintă variaţia concentraţiei diferitelor specii de polimeri în sticlele borosilicatice în funcţie de concentraţia SiO_2. Se remarcă în special creşterea rapidă a concentraţiei polimerilor superiori (cu n tetraedre în moleculă), o dată cu creşterea concentraţiei SiO_2, precum şi scăderea concomitentă a monomerilor, în timp ce concentraţia celorlalte specii determinate variază mai lent.

Datele experimentale, deşi puţine, sînt suficiente pentru a demonstra convingător structura polimeră complexă a sticlelor silicatice şi borosilicatice, comparabilă în principiu cu cea a sticlelor fosfatice. De aceea este lesne de înţeles preocuparea unor cercetători de a descifra şi pe cale teoretică structura acestor sticle.

Astfel, în 1965, Lacy [106] a prezentat un model statistic care oferă o imagine deosebit de interesantă a structurii polimere a silicaţilor. În structura unei sticle silicatice se pot întîlni, în funcţie de compoziţie,

tetraedre [SiO_4] cu 0, 1, 2, 3 sau 4 atomi de oxigen nepuntaţi. Probabilitatea ca un atom de oxigen dintr-un tetraedru să fie nepuntat se exprimă prin

$$p = \frac{2(R-2)}{4}. \qquad (26)$$

În această relaţie, R este, ca şi mai înainte, raportul dintre atomii de oxigen şi atomii formatori de sticlă (în cazul de faţă Si) şi poate varia între 2 pentru SiO_2 şi 4 pentru 2 $Na_2O.SiO_2$, avînd valoarea 2,5 pentru $Na_2O.2SiO_2$ şi 3 pentru $Na_2O.SiO_2$. Distribuţia în structură a atomilor

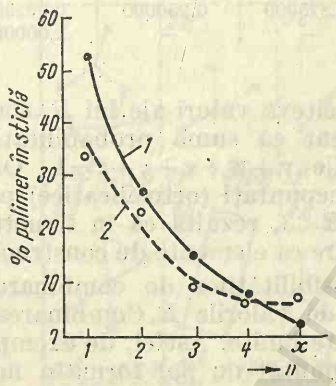


Fig. 48. — Modul de existenţă a SiO_2 într-o sticlă boro-silicatică (*1*—90% B_2O_3+10% SiO_2 topită 4 ore la 1400°C) şi boro-silico-litică (*2*—10% SiO_2+90% $LiBO_3$ topită 4 ore la 1200°C) (pe baza datelor lui Hansen şi Kolb) [105].

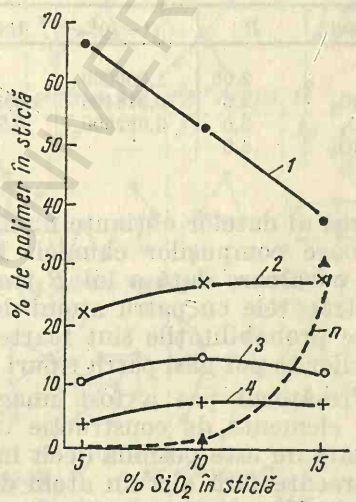


Fig. 49. —Variaţia concentraţiei speciilor polimere de SiO_2 în funcţie de concentraţia SiO_2 în sticla boro-silicatică după datele lui Hansen şi Kolb. Indicaţiile de pe curbe arată numărul de atomi de Si în polimer [105].

de oxigen nepuntaţi este întîmplătoare. Probabilitatea ca un oxigen să fie puntat va fi $(1-p)$. Probabilitatea ca un tetraedru să aibă patru atomi de oxigen puntaţi este $z=p^4$, iar pentru toţi patru oxigeni nepuntaţi $V=(1-p)^4$. Aceste relaţii exprimă în acelaşi timp şi fracţia de atomi de Si, coordinaţi cu astfel de atomi de oxigen. Într-un mod asemănător se deduce că, pentru un tetraedru cu trei atomi de oxigen puntaţi şi unul nepuntat, probabilitatea rezultă din produsul celor două probabilităţi

separate multiplicat cu patru, deoarece oxigenul nepuntat poate ocupa oricare dintre cele patru colțuri, deci $w=4p\,(1-p)^3$. Pentru situația inversă, adică trei atomi de oxigen nepuntați și unul puntat, avem $y=4p^3\,(1-p)$.

Pentru un tetraedru cu cîte doi oxigeni din fiecare varietate, rezultă $x=6p^2(1-p)^2$. Folosind aceste relații, Lacy a calculat probabilitățile respective pentru diferite valori ale lui R. În tabela 6 se prezintă

Tabela 6

Probabilitatea ca un grup (SiO_4) să conțină atomi de oxigen nepuntați

		Nr. de atomi de oxigen nepuntați				
		0	1	2	3	4
		Probabilitatea				
Compusul	R	$(1-p)^4$	$4p(1-p)^3$	$6p^2(1-p)^2$	$4p^3(1-p)$	p^4
SiO_2	2,00	1,000000	—	—	—	—
$Na_2O.2SiO_2$	2,5	0,316406	0,421876	0,210936	0,046876	0,003906
$Na_2O.SiO_2$	3,0	0,062500	0,250000	0,375000	0,250000	0,062500
$2Na_2O.SiO_2$	4,0	—	—	—	—	1,000000

un extras al datelor obținute numai pentru cîteva valori ale lui R, corespunzătoare compușilor chimici. Este evident că suma probabilităților pentru o valoare dată a lui R trebuie să fie $v+w+x+y+z=1$. Omițînd tetraedrele cu patru atomi de oxigen nepuntați (ortosilicatice) pentru care probabilitățile sînt foarte mici la $R<3$, rezultă că în structura polimerilor se pot găsi patru tipuri de tetraedre ca elemente de construcție.

Următorul pas a fost imaginarea posibilităților de combinare a acestor elemente de construcție în funcție de valorile R. Combinarea la întîmplare nu este posibilă decît între anumite limite. Astfel, de exemplu, trei tetraedre fără nici un atom de oxigen puntat nu pot forma o nouă structură. Una dintre regulile de selecție a fost evitarea legării tetraedrelor prin cîte două punți (prin muchii). Utilizarea unor modele solide a arătat că unele combinații sînt imposibile din punct de vedere steric. În felul acesta rezultă că regulile aritmetice de combinare nu pot fi folosite. Posibilitățile de combinare cresc totuși foarte repede o dată cu creșterea numărului de tetraedre luate împreună și, în același timp, devine tot mai nesigură alegerea structurilor verosimile față de cele imposibile. Lacy a imaginat peste 300 de scheme structurale și consideră că pentru un număr de pînă la 8 tetraedre au fost selecționate cele mai raționale structuri. O serie de astfel de scheme sînt prezentate în figura 50. În partea de jos a fiecărei scheme se indică în dreapta valoarea lui R, iar în stînga codul schemei, în care cifrele mari arată numărul de atomi de oxigen nepuntați, iar indicii (din dreapta sus a fiecărei cifre) numărul de tetraedre de tipul respectiv incluse în schemă. Se remarcă existența a

numeroase posibilităţi de izomerie şi variaţia lui R, în funcţie de tipul anionului, între 2,333 şi 4,0.

Printr-o serie de raţionamente, a căror reluare aici ar complica inutil expunerea, s-a urmărit apoi stabilirea probabilităţii existenţei diferi-

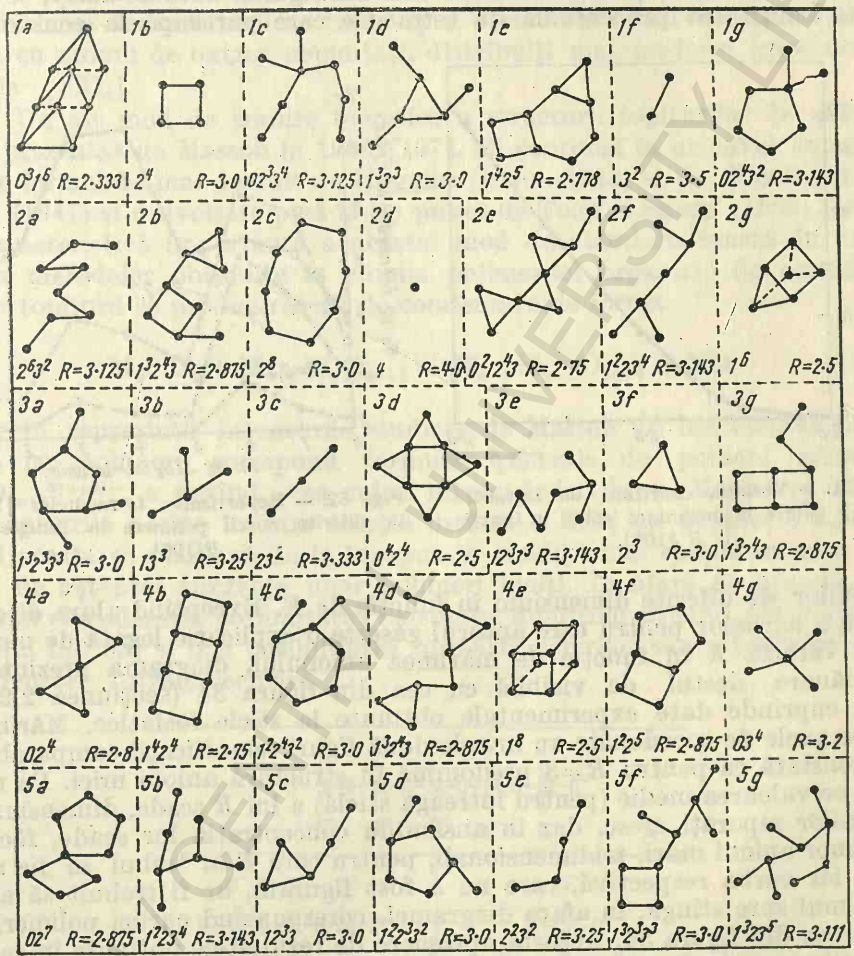


Fig. 50. — Schemele posibile ale unor ioni polimeri existenţi în sticlele silicatice [106].

ţilor anioni în funcţie de numărul de tetraedre considerate. Concluziile la care a condus această lucrare sînt deosebit de interesante. Astfel, figura 51 pune în evidenţă modul în care creşte cantitatea de tetraedre aflate în anionii izolaţi pe măsură ce creşte R. Pentru $R=2$, evident nu există anioni izolaţi, structura fiind tridimensională. Pentru $R=2{,}5$ corespunzînd bisilicatului, circa 18% din tetraedre formează anioni izo-

laţi, iar în metasilicat ($R=3$) 62,5%. Rezultă că pînă la această valoare a lui R persistă încă în structură anioni mari tridimensionali, care nu au putut fi luaţi în consideraţie în analiza efectuată. Este o constatare foarte interesantă în măsura în care corespunde cu realitatea.

În figura 52, prelucrată după una din figurile date de Lacy, se prezintă cantitatea procentuală de tetraedre care participă la construirea

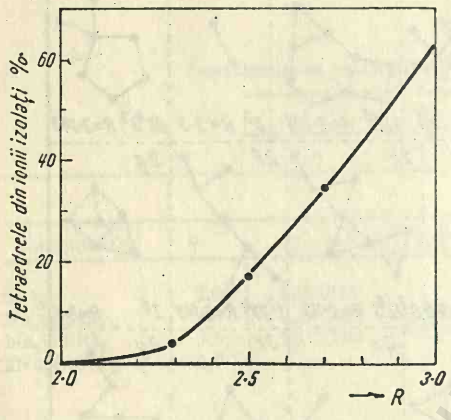


Fig. 51. — Variaţia cantităţii de tetraedre [SiO_4] aflate în polianioni izolaţi în funcţie de R [106].

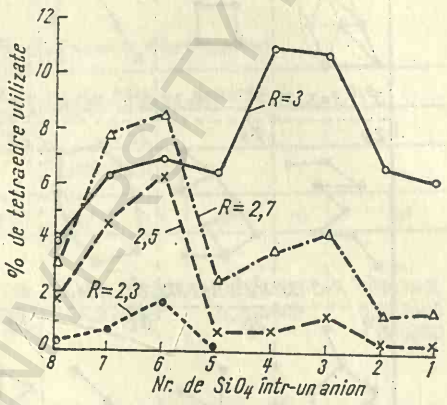


Fig. 52. — Repartizarea tetraedrelor [SiO_4] în diferite specii polimere în funcţie de R[106].

anionilor de diferite dimensiuni în funcţie de R. Exceptînd alura discontinuă a curbelor pentru care autorul găseşte o explicaţie legată de modul cum variază R în funcţie de mărimea anionului, diagrama prezintă o asemănare destul de vizibilă cu cea din figura 34 (secţiunea 2.2.5), care cuprinde date experimentale obţinute la sticle fosfatice. Mărimile de pe axele de coordonate au în cele două figuri semnificaţii comparabile. Se constată că pentru $R=3$ predomină în structură anioni mici. Pe măsură ce valoarea medie (pentru întreaga sticlă) a lui R scade, dimensiunile anionilor separaţi cresc, dar în ansamblu concentraţia lor scade, făcînd loc unor anioni mari, tridimensionali, pentru care R ar trebui să fie mai mic, iar curba respectivă, care nu a fost figurată, ar fi trebuit să aibă maximul spre stînga, în afara diagramei, corespunzînd curbei polimerilor superiori din figura 34. Această apropiere de rezultatele obţinute în cazul fosfaţilor, oricît de vagă ar părea, este cu totul remarcabilă şi poate fi considerată drept o dovadă a justeţei raţionamentelor cel puţin din punct de vedere calitativ.

Tabloul structural deosebit de complicat care rezultă în felul acesta este dependent şi de temperatură. O dată cu creşterea acesteia, din structura polimeră gen reţea, stabilă la temperaturi joase, se desprind anioni mai mici, a căror concentraţie şi fragmentare cresc. La răcire are loc un fenomen invers. Pe fragmentele de reţea tridimensionale mari,

care, aşa cum s-a arătat mai sus, mai există chiar şi în cazul unei topituri de compoziţia metasilicatului, anionii separaţi se fixează treptat, conducînd la o structură ce ar putea fi comparată cu o perie. Echilibrul dinamic dintre diferite formaţii polimere tinde ca la temperaturi ridicate să asigure o distribuţie cît mai dezordonată a atomilor de oxigen nepuntaţi. La scăderea temperaturii se tinde spre o structură mai apropiată de o reţea cu atomii de oxigen nepuntaţi, distribuiţi mai uniform între tetraedrele $[SiO_4]$.

Un alt mod de tratare teoretică a structurii topiturilor de silicaţi este prezentat de Masson în 1968 [107]. El continuă la un nivel superior ideile formulate mai demult de Huggins (1940—1943) şi de Flood şi Förland (1947) şi dezvoltate pînă la un punct de Toop şi Samis (1962) [108]. O caracteristică importantă a acestui mod de abordare constă în utilizarea metodelor obişnuite în chimia polimerilor organici. Se consideră că în topitură se produc reacţii de condensare de forma

$$M_2SiO_4 + M_{n+1}Si_nO_{3n+1} = M_{n+2}Si_{n+1}O_{3n+4} + MO, \qquad (27)$$

unde M reprezintă în cazurile studiate de Masson un ion metalic bivalent, iar polimerii corespund formulei generale de poliioni silicatici $Si_nO_{3n+1}^{2(n+1)-}$, n putînd avea valori întregi de la 1 la ∞. Masson se ocupă de topiturile bazice în care fracţia molară a SiO_2 nu depăşeşte 0,5. În felul acesta se plasează de la început în condiţii mai simple în care nu este de aşteptat prezenţa unor polimeri înalţi. În afară de aceasta, nu se ia în consideraţie posibilitatea existenţei diferiţilor izomeri (de exemplu cei din fig. 53) şi nici posibilitatea formării ciclurilor sau a reţelelor prin condensări intramoleculare.

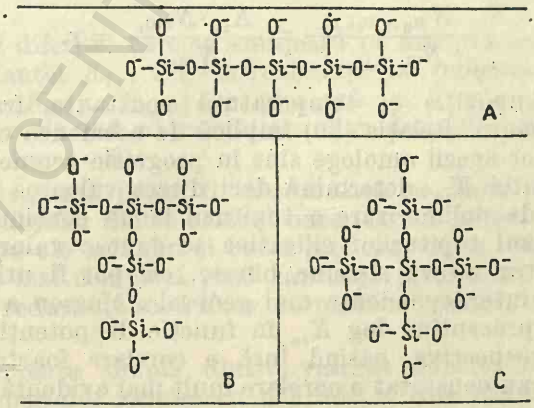


Fig. 53. — Izomerii posibili în cazul unui pentamer [107].

Reacţia (27) este caracterizată printr-o constantă de echilibru:

$$K_{1n} = \frac{\gamma_{M_{n+2}\,Si_{n+1}\,O_{3n+4}} \cdot \gamma_{MO}}{\gamma_{M_2SiO_4} \cdot \gamma_{M_{n+1}\,Si_n\,O_{3n+1}}} \cdot \frac{N_{M_{n+2}\,Si_{n+1}\,O_{3n+4}} \cdot N_{MO}}{N_{M_2SiO_4} \cdot N_{M_{n+1}\,Si_nO_{3n+1}}}, \qquad (28)$$

unde N reprezintă fracţia molară, iar γ coeficientul activităţilor speciilor respective. Într-o primă aproximaţie se consideră că valoarea constantei K_{1n} nu depinde de n. (Pentru o reacţie ca (27), în care se elimină un ion de oxigen, cele două cifre din dreapta jos a constantei indică lungimea lanţurilor speciilor care reacţionează. Dacă din reacţie nu rezultă ioni de oxigen, atunci constanta este definită prin trei cifre primele două cu aceeaşi semnificaţie ca mai sus, iar a treia indicînd lungimea lanţului unuia dintre produşii reacţiei). Ca şi în cazul polimerilor organici, Masson demonstrează că la topiturile de silicaţi şi fosfaţi ipoteza este valabilă de obicei numai pentru $n>5$. Aproximaţia nu denaturează totuşi rezultatele, şi în condiţiile actuale, cînd există puţine date asupra acestor constante, ea salvează situaţia, permiţînd o tratare teoretică satisfăcătoare. Valorile coeficienţilor activităţilor complică foarte mult utilizarea relaţiei (28). Din fericire, s-a constatat că datele experimentale corespund bine cu teoria cînd aceşti coeficienţi sînt neglijaţi. Aceasta înseamnează fie că sînt egali între ei, fie că pentru toate valorile lui n există egalitatea

$$\frac{\gamma_{MO}}{\gamma_{M_2SiO_4}} = \frac{\gamma_{M_{n+1}\,Si_nO_{3n+1}}}{\gamma_{M_{n+2}\,Si_{n+1}\,O_{3n+4}}}. \qquad (29)$$

Astfel se deduce că valorile coeficienţilor activităţilor γ_{MO}, $\gamma_{M_2SiO_4}$, $\gamma_{M_3Si_2O_7}$,... ş.a.m.d. sînt în serie geometrică. Neglijînd coeficienţii activităţilor şi înlocuind fracţiile molare cu fracţiile ionice (în cazul de faţă egale numeric cu primele), se obţine din ecuaţia (28) relaţia*

$$\frac{N_{Si_{n+1}\,O_{3n+4}}}{N_{Si_n\,O_{3n+1}}} = \frac{K_{1n} \cdot N_{SiO_4}}{N_{O^{2-}}} = r. \qquad (30)$$

Pentru compoziţie şi temperatură constante, fracţiile ionice şi deci r sînt constante. Relaţia (30) implică de asemenea că şi fracţiile ionice ale diferitelor specii omologe sînt în progresie geometrică cu raţia r. Valoarea constantei K_{1n} determină deci direct valoarea raţiei r şi, prin urmare, gradul de polimerizare a topiturii la un conţinut dat de silice.

Deşi în cazul topiturilor silicatice se cunosc valorile constantelor K_{1n} numai pentru cîteva sisteme binare, ele pot fi utilizate pentru a desprinde unele interdependenţe mai generale. Masson a făcut o asemenea încercare reprezentînd log K_{1n} în funcţie de potenţialul de oxidare al elementelor respective, găsind însă o corelare foarte vagă. Autorii prezentei lucrări au constatat o corelare mult mai evidentă între constantă

* Pentru simplificarea scrierii relaţiilor, în cele ce urmează nu se mai indică sarcinile negative ale anionilor polisilicatici.

și potențialul de ionizare al electronului corespunzător valenței (primul pentru ioni monovalenți și al doilea electron pentru ioni bivalenți). Modul cum se aranjează punctele corespunzătoare cationilor monovalenți și bivalenți pentru care se cunosc valorile diferitelor constante (fig. 54) demonstrează existența unei relații simple între aceste două mărimi, în ciuda marii varietăți a cationilor luați în considerare și a faptului că valorile constantelor se referă la topituri diferite: silicatice și fosfatice.

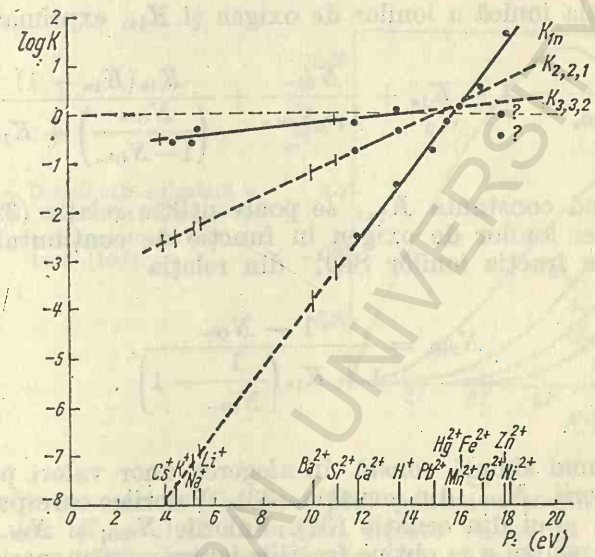


Fig. 54. — Corelația între constantele de echilibru și potențialele de ionizare (P_i) ale ionilor respectivi.

Valorile cele mai diferite, care se aranjează pe dreapta cea mai înclinată, corespund constantei K_{1n}. Cu cît reactanții au molecule mai lungi, cu atît constantele ($K_{2.2.1}$, $K_{3.3.2}$) se plasează pe drepte mai puțin înclinate, valorile lor tinzînd către unitate (iar dreptele către o orizontală avînd ordonata log 1=0).

Această diagramă poate fi interpretată pe baza cunoștințelor generale asupra reacțiilor dintre acizi și baze. Cu cît diferența dintre potențialele de ionizare ale acidului și bazei este mai mare, cu atît este de așteptat o reacție mai completă (mai cantitativă) și deci, în cazul nostru, o cantitate mai redusă de oxid liber, respectiv o valoare mai mică a constantei.

Interdependența simplă dintre valorile constantelor și potențialul de ionizare permite găsirea cu ușurință a constantelor pentru oxizii pentru care lipsesc încă datele experimentale. În felul acesta iese în evidență deosebitul interes pe care-l prezintă corelația descoperită pentru

situaţia actuală, cînd dispunem de prea puţine date experimentale în această direcţie.

Constanta de echilibru poate fi determinată experimental pe baza corelaţiei dintre activitatea oxidului metalic şi fracţiile ionice ale cationului şi anionului, date prin relaţia lui Temkin [107], [109]

$$a_{MO} = N_{M^{2+}} N_{O^{2-}} \tag{31}$$

şi dintre fracţia ionică a ionilor de oxigen şi K_{1n}, exprimată prin relaţia

$$\frac{1}{N_{SiO_2}} = 3 - K_{1n} + \frac{N_{O^{2-}}}{1-N_{O^{2-}}} + \frac{K_{1n}(K_{1n}-1)}{\left(\frac{N_{O^{2-}}}{1-N_{O^{2-}}}\right) + K_{1n}}. \tag{32}$$

Cunoscînd constanta K_{1n}, se poate utiliza relaţia (32) pentru calcularea fracţiei ionilor de oxigen în funcţie de conţinutul în SiO_2, iar apoi se obţine fracţia ionilor SiO_4^{4-} din relaţia

$$N_{SiO_4} = \frac{1 - N_{O^{2-}}}{1 + K_{1n}\left(\frac{1}{N_{O^{2-}}} - 1\right)}. \tag{33}$$

O cale mai simplă constă în alegerea unor valori pentru $N_{O^{2-}}$ şi obţinerea valorii N_{SiO_4} din ecuaţia (33). Valorile corespunzătoare ale N_{SiO_2} se obţin apoi din ecuaţia (32). Valorile N_{SiO_4} şi $N_{O^{2-}}$ se înlocuiesc în relaţia (30) pentru a se obţine fracţiile ionice pentru speciile superioare.

Fracţiile ionice calculate astfel pentru sistemul „FeO" SiO_2 sînt reprezentate în figura 55 în funcţie de N_{SiO_2}. Curbele rezultate permit să se constate că fracţia ionică a SiO_4^{4-} trece printr-un maxim la compoziţia corespunzătoare ortosilicatului. Fracţia ionică a $Si_2O_7^{6-}$ prezintă valoarea maximă la compoziţia pirosilicatului. În domeniul studiat ($N_{SiO_2} < 0{,}45$), cea mai abundentă specie este totdeauna SiO_4^{4-}, urmată în ordine normală de cele cu n mai mare.

Se poate constata corespondenţa foarte bună din punct de vedere calitativ a acestei distribuţii a polimerilor cu cea găsită experimental de Lentz în alt sistem binar (fig. 47).

În continuare, Masson deduce relaţii cu ajutorul cărora se poate calcula greutatea moleculară medie. Luînd în considerare numai ionii de silicat, se obţine, în general, greutatea ionică medie numerică din relaţia

$$\overline{M}_{n\ (\text{ioni silicat})} = M_{SiO_4} + K_{1n} M_{SiO_3} \left(\frac{1-N_{O^{2-}}}{N_{O^{2-}}}\right) \tag{34}$$

sau, pentru un sistem binar, în funcţie de activităţi:

$$\overline{M}_{n\ (\text{ioni silicat})} = M_{SiO_4} + K_{1n} M_{SiO_2} \left(\frac{1 - a_{MO}}{a_{MO}} \right), \qquad (35)$$

unde M_{SiO_4} şi M_{SiO_2} reprezintă greutăţile ionice respective. Dacă în aceste formule se includ şi cationii, adică $M_{M_2SiO_4}$ şi M_{MSiO_3}, se obţine greutatea

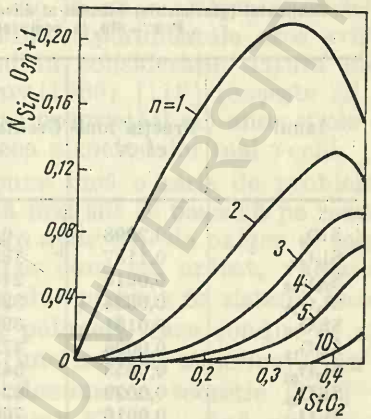


Fig. 55. — Distribuţia calculată a ionilor de silicat în funcţie de numărul de tetraedre în structură [107].

moleculară medie numerică. Ca exemplu, pentru ortosilicatul de fier, $N_{SiO_2} = 0{,}333$, iar $K_{1n} = 1{,}4$. Înlocuind aceste valori în ecuaţia (32), se găseşte $N_{O^{2-}} = 0{,}542$. Introducînd această valoare în ecuaţia (34), se obţine greutatea ionică medie numerică 182,09. Rezultă deci că, în medie, n este cuprins între 2 şi 3. La acelaşi rezultat se poate ajunge calculînd, aşa cum s-a indicat mai sus, fracţia ionică a fiecărei specii. În tabela 7 se prezintă tot pentru ortosilicatul de fier fracţiile ionice şi greutăţile ionice ale ionilor de silicat pînă la $n=10$. Suma fracţiilor ionice de ioni de silicat din coloana a 2-a este 0,458, adică exact diferenţa $1-N_{O^{2-}}$, care se obţine folosind fracţia ionilor de oxigen găsită mai sus prin calcul. Făcînd o medie ponderată a greutăţilor ionice din coloana a 3-a, se obţine pentru greutatea ionică medie numerică aceeaşi cifră ca mai sus. Cu aceste date se poate exprima distribuţia ionilor în procente gravimetrice (coloana a 4-a). Datele din tabela 7 demonstrează că în topitura de ortosilicat practic nu se găsesc specii cu n mai mare decît 10.

Cu ajutorul unei relaţii asemănătoare cu (35) se poate calcula şi lungimea medie numerică a lanţurilor:

$$\bar{x}_n = 1 + K_{1n} \left(\frac{1 - a_{MO}}{a_{MO}} \right). \qquad (36)$$

Înlocuind în ecuaţia (32) $N_{O^{2-}}$ cu a_{MO}, explicitînd pe K_{1n} şi apoi înlocuindu-l

în (36), se obţine, după simplificările respective, $\bar{x}_n$ în funcţie de compoziţie, adică

$$\bar{x}_n = \frac{1}{(1 - a_{MO}) \cdot \left(\frac{1}{N_{SiO_2}} - 2 \right)}. \qquad (37)$$

Tabela 7

Conţinutul (gravimetric) calculat al diferiţilor ioni silicatici din sistemul „FeO"–SiO_2 la compoziţia ortosilicatului

Ionul	Fracţia ionică N	Greutatea ionică M	Procente gravimetrice $\frac{100\ N.M}{0{,}458.182{,}09}$
SiO_4	0,2098	92,08	23,16
Si_2O_7	0,1137	168,17	22,93
Si_3O_{10}	0,0616	244,25	18,04
Si_4O_{13}	0,0334	320,34	12,83
Si_5O_{16}	0,0181	396,42	8,60
Si_6O_{19}	0,0098	472,50	5,55
Si_7O_{22}	0,0053	548,59	3,49
Si_8O_{25}	0,0029	624,67	2,17
Si_9O_{28}	0,0016	700,76	1,34
$Si_{10}O_{31}$	0,0008	776,84	0,75
$\sum_{n=1}^{\infty} Si_nO_{3n+1}$	0,4580	182,09	$\sum_{n=1}^{10} Si_nO_{3n+1} = 98{,}86\%$

Masson a reuşit să demonstreze convingător validitatea teoriei elaborate, utilizînd-o pentru calculul variaţiei unor proprietăţi ale topiturilor silicatice binare cu compoziţia. El a arătat că, pentru un sistem binar, K_{1n} poate fi definit prin relaţia

$$R\,T \ln K_{1n} = \Delta G^\circ_{orto} + \Delta(\Delta G^\circ), \qquad (38)$$

în care ΔG°_{orto} este energia liberă de formare a unei topituri monodisperse de ortosilicat din MO şi SiO_2 lichide, iar $\Delta(\Delta G^\circ)$ este diferenţa dintre energiile libere de formare ale termenilor al n-lea şi al $(n+1)$-lea din serie. Ortosilicatul monodispers este o topitură ipotetică în care ar exista numai ioni SiO_4^{4-}. Ipoteza admisă mai înainte că valoarea constantei K_{1n} nu depinde de lungimea lanţului implică acum faptul că, la trecerea de la un membru al seriei omologe de polimeri la altul, energia liberă de formare trebuie să crească cu o valoare constantă. Rezultă deci că energia liberă de formare a silicaţilor lichizi este o funcţie aditivă a constituţiei mole-

culare. Asemenea funcţii aditive au fost demonstrate şi utilizate de mult pentru diferite proprietăţi ale polimerilor organici. Cele de mai sus sugerează că şi în cazul silicaţilor topiţi trebuie să existe astfel de corelaţii pentru proprietăţi ca entropia şi căldura de formare, capacitatea calorică, densitatea şi volumul molar.

Folosind date experimentale furnizate de alţi cercetători, Masson obţine pentru variaţia densităţii cu compoziţia în sistemul binar „FeO"—SiO_2 curba prezentată în figura 56, luînd pentru K_{1n} valoarea 1,4 şi considerînd creşterea volumului molar de la un membru al seriei la altul ΔV=40,2 cm^3. Concordanţa cu datele experimentale este evidentă. Pe o cale oarecum asemănătoare, luînd în consideraţie natura moleculelor şi proprietăţile lor specifice, Sidorov (1969) [110] reuşeşte să calculeze cu formule aditive simple numeroase proprietăţi ale unor sticle complexe cu o precizie mult mai bună decît cea a metodelor mai vechi.

Constanta de echilibru mai pune încă o serie de probleme interesante. Astfel toată teoria prezentată mai sus se bazează pe reacţia dintre un „monomer" şi un polimer, în care apar ioni de oxigen şi care este caracterizată prin constanta K_{1n}. Aşa cum s-a arătat, valoarea acestei constante depinde de natura cationului prezent în sistem. Dacă însă se iau în considerare reacţii între doi polimeri, care conduc la apariţia în sistem a altor două specii polimere (una imediat superioară, iar alta imediat inferioară), atunci se poate demonstra teoretic [107] faptul că valorile constantelor, notate în general $K_{m.n(n-1)}$, tind repede către 1 şi

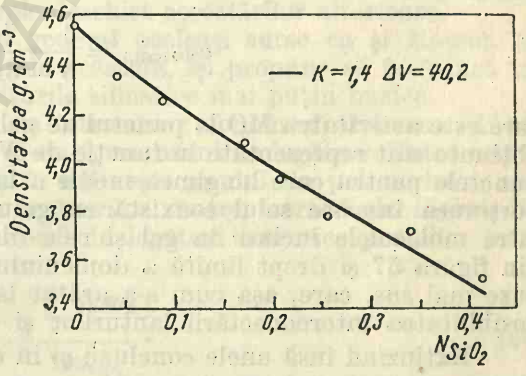


Fig. 56. — Comparaţia datelor experimentale privind variaţia densităţii cu compoziţia în sistemul „FeO"—SiO_2 (punctele ○) cu variaţia teoretică (linia plină) [107].

nu mai depind de natura cationului, aşa cum rezultă şi din diagrama 54 de mai sus.

Referindu-ne iarăşi la ipoteza simplificatoare că valoarea K_{1n} nu depinde de n, trebuie să remarcăm că datele experimentale existente pentru polimeri organici şi pentru unele topituri fosfatice indică o alternare a valorii proprietăţilor şi constantei $K_{mn(n-1)}$ de la un termen la

altul al seriei omologe. Astfel, pentru fosfaţii de calciu avem $K_{2,2,1} = 0{,}17$; $K_{3,3,2} = 0{,}70$; $K_{4,4,3} = 1{,}01$; $K_{5,5,4} = 0{,}86$; $K_{6,6,5} = 1{,}17$ [107], [111].

Se constată atît tendinţa către unitate, cît şi faptul că valorile constantelor pentru reactanţii cu n par sînt mai mari decît cele pentru reactanţi cu n impar. Particularităţile acestei „structuri fine", care influenţează atît reactivitatea, cît şi alte proprietăţi, par să depindă de natura cationului. În cazul cationilor monovalenţi, alternarea este inversată, valorile mari observîndu-se pentru n impar.

Toate acestea îl fac pe Masson să considere că teoria generală a polimerilor, aşa cum a fost dezvoltată în special de Flory [112], este aplicabilă şi topiturilor anorganice din care se obţin sticle. Una dintre consecinţele deduse imediat este posibilitatea ca la autocondensarea unui monomer tetrafuncţional, cum este SiO_4^{4-}, să apară un punct de gelificare, ca şi la polimerii organici. Un asemenea punct apare la $\bar{x}_n = 3$. Pentru grade de polimerizare medii mai mici decît această valoare, topitura constă din ioni independenţi cu dimensiuni finite. La acest punct sau deasupra lui există o probabilitate finită ca în sistem să apară polimeri mult mai mari, datorită interconectării lanţurilor. Nu toate lanţurile se interconectează, aşa încît sistemul va conţine două varietăţi structurale pentru care se utilizează termenii „sol" şi „gel". O dată cu creşterea gradului de polimerizare creşte raportul dintre gel şi sol pînă ce se ajunge la o singură moleculă gigantică. Pentru sisteme silicatice binare, punctul de gelificare poate fi calculat în funcţie de compoziţie şi de activitate cu ajutorul relaţiei (37), în care $\bar{x}_n$ se înlocuieşte cu 3. Se obţine activitatea critică a MO :

$$a_{\mathrm{MO\,(crit.)}} = \frac{3 - 7N_{\mathrm{SiO_2}}}{3 - 6N_{\mathrm{SiO_2}}}, \tag{39}$$

care este activitatea MO la punctul de gelificare. Activităţile critice astfel obţinute sînt reprezentate în funcţie de N_{MO} în figura 57. Curba reprezintă punctele pentru care lungimea medie a lanţurilor este egală cu trei. În porţiunea în care solul coexistă cu gelul, există un echilibru dinamic între moleculele incluse în gel şi cele din sol. Masson consideră curba din figura 57 şi drept limită a domeniului de aplicabilitate a teoriei expuse mai sus, care, aşa cum s-a arătat la început, nu ia în consideraţie posibilitatea interconectării lanţurilor şi a ciclizării.

Extinzînd însă unele concluzii şi în domeniul mai acid al sistemelor binare, se poate deduce că, pe măsură ce creşte concentraţia SiO_2, scade complexitatea solului, moleculele mai mari fiind înglobate în gel. În felul acesta, la limită trebuie să existe gel şi un sol din monomeri SiO_4^{4-}. Este logic să se admită că la adăugarea unui oxid la SiO_2 pur se va forma la început un sol din monomeri, iar pe măsură ce va creşte concentraţia oxidului metalic vor apărea şi dimeri, trimeri etc., într-o concentraţie care depinde de valoarea K_{1n}.

Deoarece activităţile unor oxizi ca FeO, MnO şi CaO nu depind de temperatură la valori ridicate ale acesteia sau variază puţin, se deduce că echilibrul structural imaginat pentru topituri trebuie să se regăsească în mare măsură şi în sticlele rigide. În polimerii organici, solul este partea care se solubilizează cel mai uşor. Rezultă că variaţia solubilităţii sticlelor binare în funcţie de compoziţie ar putea fi interpretată pe baza celor expuse mai sus.

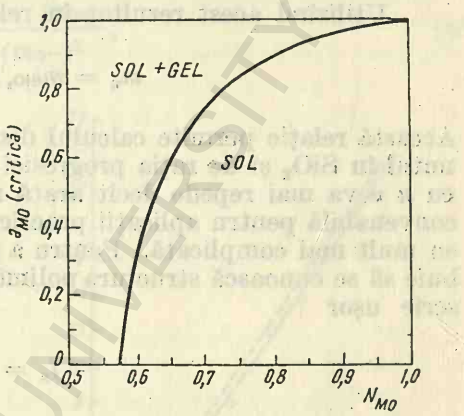


Fig. 57. — Curba de separare a gelului de sol într-un sistem binar MO—SiO_2 [107].

Deşi ideile lui Masson au fost prezentate pe larg, nu putem considera că au fost epuizate şi nici chiar atinse toate implicaţiile lor în structura sticlelor şi mai ales în perspectivele deschise cercetărilor ulterioare.

Pretnar [113], folosind în general aceleaşi surse ca şi Masson şi, în plus, unele lucrări mai vechi ale acestuia, îşi propune să facă încă un pas înainte, ocupîndu-se de topiturile silicatice mai puţin bazice.

Notîndu-se cu n numărul de tetraedre (monomeri) dintr-un anion polimer, cu m numărul de moli şi cu f_n numărul de legături dintre tetraedrele ce formează un polimer, se defineşte gradul de polimerizare sub forma unui raport între suma legăturilor dintre tetraedrele incluse în polimeri (suma O_p) şi numărul total de legături teoretice posibile între tetraedre:

$$P = \frac{\sum_n f_n m_n}{2m_{SiO_2}}. \qquad (40)$$

Raportul poate avea valori între O şi 1. Numitorul reprezintă numărul de moli de SiO_2 din topitură, putînd fi exprimat şi sub forma $m_{SiO_2} = \sum_n n m_n$. Pentru a se putea utiliza relaţia (40), este necesar să se cunoască modul de variaţie a lui f_n şi m_n în funcţie de n. Dintr-o relaţie asemănătoare cu (30) se deduce că

$$m_n = m_1 r^{n-1}, \qquad (41)$$

admiţînd, ca şi mai înainte, că valoarea constantei de echilibru nu variază cu n şi că activităţile, concentraţiile şi numărul de molii sînt proporţionale.

Introducînd relaţia (41) în relaţia $m_{SiO_2}=\sum_n n \cdot m_n$, prezentată mai sus se obţine în final

$$m_1 = m_{SiO_2}(1-r)^2. \tag{42}$$

Utilizînd acest rezultat în relaţia (41), se obţine

$$m_n = m_{SiO_2}(1-r^2)r^{n-1}. \tag{43}$$

Această relaţie permite calculul distribuţiei anionilor în funcţie de conţinutul în SiO_2 şi de raţia progresiei geometrice. Deşi se pare că m_n scade cu n ceva mai repede decît arată relaţia (43), simplitatea ei o face mai convenabilă pentru aplicaţii practice decît o relaţie mai exactă, care este cu mult mai complicată. Pentru a se stabili dependenţa lui f_n de n, trebuie să se cunoască structura polimerilor. Pentru lanţuri cu n mic se poate scrie uşor

$$f_n = n - 1. \tag{44}$$

Pentru polimeri cu greutate moleculară mare, Pretnar admite o structură sferică a poliionilor şi o aranjare a tetraedrelor ca în cristobalit. În aceste condiţii rezultă.

$$f_n = 2n - \sqrt[3]{\frac{9\pi\sqrt{2}}{8}}\, n^{2/3} = 2n - 1{,}710\, n^{2/3}. \tag{45}$$

Verificarea acestor relaţii s-a făcut imaginînd structura unei serii de anioni cu n pînă la 10. Modelul unui anion cu $n = 10$ este redat în figura 58, în care se pot recunoaşte şi modelele anionilor cu n mai mic. În figura 59 se prezintă valorile f_n calculate cu formula (44) pînă la $n=5$ şi cu formula (45) pentru valori mai mari ale lui n în comparaţie cu valorile f_n deduse cu ajutorul modelelor (punctele de pe figură). Pînă la $n = 5$ se constată o concordanţă perfectă. Cea de-a doua formulă (45) dă însă valori ceva mai mari decît cele găsite pe modele (dreapta întreruptă). De aceea Pretnar introduce un factor de corecţie şi constată că formula

$$f_n = 2n - 1{,}71\, n^{2/3} - 0{,}5 \tag{46}$$

corespunde bine (linia plină) cu punctele determinate cu ajutorul modelelor. Ea dă satisfacţie chiar şi pentru valori n mult mai mari decît cele din figură. Astfel, pentru $n = 82$, cu formula (46) se obţine $f_n = 131$,

față de f_n real = 128. Ca urmare se poate considera că anionii polimeri corespund formulei generale $Si_nO_{4n-f_n}^{(4n-2f_n)-}$, neexcluzîndu-se însă posibilitatea existenței unor anioni și de altă formă decît cea sferică.

Pornind de la faptul că reacția (27) se poate scrie și

$$2O^- = O^\circ + O^{2-} \tag{47}$$

constanta de echilibru K_{1n} se obține din expresia

$$K_{1n} = \frac{m_{O^\circ} \cdot m_{O^{2-}}}{(m_{O^-})^2}, \tag{48}$$

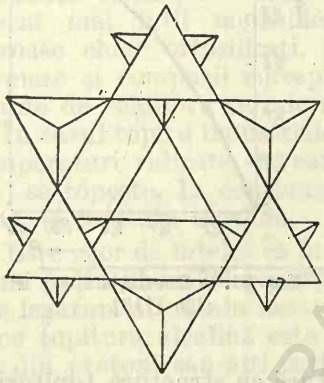


Fig. 58. — Modelul unui anion cu $n=10$ [113].

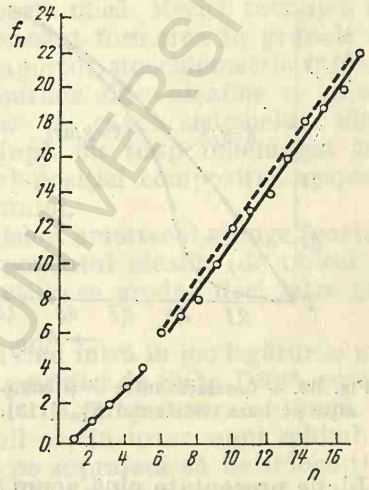


Fig. 59. — Comparația valorilor f_n calculate cu cele deduse pe baza modelelor [113].

în care fiecare termen se poate calcula în felul următor :

$$m_{O^\circ} = \sum_n f_n \cdot m_n,$$

$$m_{O^{2-}} = m_{MO} - \frac{m_{O^-}}{2}, \tag{49}$$

$$m_{O^-} = \sum_n (4n - 2f_n) m_n.$$

Pe aceste baze, Pretnar stabilește o relație între P și compoziție (respectiv fracția molară N_{SiO_2}) prin intermediul constantei K_{1n}, reprezentată grafic în figura 60, și o relație între P și r, reprezentată grafic în figura 61.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Imaginea formată pînă acum asupra structurii topiturilor pe baza lucrărilor lui Masson şi Pretnar trebuie considerată incompletă, deoarece nu se ţine seama de acţiunea crescîndă a agitaţiei termice.

Încă în 1959, McKinnis şi Sutton [97], folosind un model intuitiv destul de apropiat de cel rezultat mai sus, au demonstrat că mersul reacţiilor şi structura topiturilor se modifică simţitor la o anumită temperatură, aflată cu 100 — 250°C deasupra temperaturii de topire (*liquidus*) a compoziţiei respective. Cauza principală a acestei modificări o constituie ruperea unor legături Si—O din sistem, datorită agitaţiei termice. Consecinţele acestui fenomen vor fi discutate mai pe larg în secţiunea 3.3.

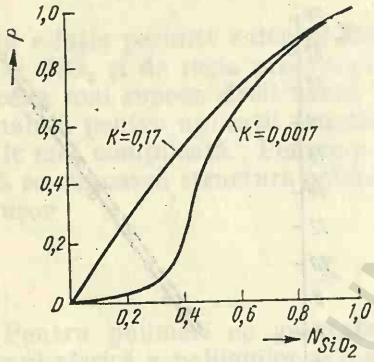


Fig. 60. — Corelaţia între P şi compoziţie pe baza constantei K_{1n} [113].

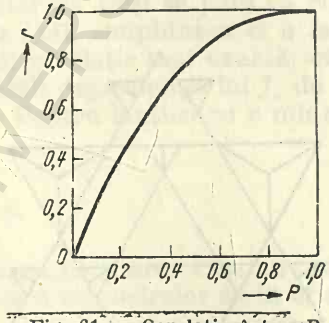


Fig. 61. — Corelaţia între P şi r [113].

Ideile prezentate pînă acum în legătură cu structura topiturilor scot în evidenţă o serie de fapte care necesită să fie subliniate.

În primul rînd trebuie să remarcăm perspectivele deosebit de vaste şi de interesante ce se deschid, atît pentru studiile teoretice, cît şi pentru practică, prin utilizarea ideilor şi a metodelor din chimia polimerilor organici. Chiar şi numai acest fapt poate fi considerat drept o dovadă convingătoare a justeţei şi a utilităţii noului mod de abordare.

A fost de asemenea demonstrată din plin complexitatea problemelor structurale întîlnite la topituri şi la sticlele care rezultă din ele.

Cel mai pregnant însă a ieşit în evidenţă extraordinara sărăcie de date experimentale adecvate noului mod de abordare. Dacă în cazul topiturilor şi sticlelor fosfatice şi silicatice simple se poate vorbi de un început promiţător, pentru alte categorii de topituri sau pentru compoziţii mai complexe lipsa datelor experimentale este totală.

Din asemenea constatări rezultă, evident, o serie de consecinţe privind orientarea şi dezvoltarea cercetărilor teoretice şi aplicative viitoare, care vor fi expuse mai tîrziu.

3.3. Echilibrul structurilor polimere în topitură

Complexitatea structurală a topiturilor şi sticlelor fiind stabilită suficient de convingător atît pe cale teoretică, cît şi pe baza unor date experimentale, este interesant să se încerce o analiză a cauzelor care o determină. În cele ce urmează se va prezenta un model calitativ al formării unei topituri binare silico-alcaline, încercîndu-se să se scoată în evidenţă factorii care intervin în proces.

Ţinînd seama de modul în care are loc topirea sticlei în condiţii industriale, rezultă că trebuie să se acorde o pondere mică reacţiilor în fază solidă, care au, în general, o viteză foarte mică. Merită totuşi să reţinem că diferitele studii efectuate au demonstrat formarea în primele etape a unor compuşi bazici, indiferent de raportul stoechiometric între cei doi componenţi. Astfel, în cazul amestecurilor silico-alcaline se pare că se formează mai întîi metasilicaţii, iar în cazul sistemelor silico-alcalinoteroase chiar ortosilicaţi. Abia după un timp îndelungat încep să se formeze şi compuşii corespunzători poziţiei compoziţiei respective în diagrama de echilibru termic a sistemului.

În cazul topirii industriale a sticlelor, amestecul ajunge foarte repede la temperaturi ridicate, la care componentul alcalin (de obicei un carbonat) se topeşte. În continuare, reacţiile se produc deci între granulele de SiO_2 şi topitura alcalină.

Este uşor de înţeles că în primul rînd intră în joc legăturile mai mult sau mai puţin libere de pe suprafaţa granulei de SiO_2. După cum se ştie, aceste legături nu rămîn nesaturate nici la temperatura ordinară. În contact cu topitura alcalină este probabil ca, în urma unui schimb ionic o parte din protoni sau alţi cationi de pe suprafaţă să fie înlocuiţi cu ioni alcalini. Se ştie că existenţa într-un tetraedru a unui atom de oxigen nepuntat, adică a unei legături Si—O—M, influenţează energia de legătură a punţilor, mai bine zis ordinul legăturilor respective. Aşa cum s-a arătat în secţiunea 2.3.3. (tabela 4 şi fig. 21), caracterul de dublă legătură al legăturilor Si—O_p scade de la circa 53% în sticla de SiO_2 pură la circa 42% în cazul bisilicatului, cu un oxigen nepuntat. Date principial asemănătoare sînt prezentate şi în lucrarea [114]. Rezultă că tetraedrele din stratul superficial al granulei de SiO_2 sînt, în general, legate mai slab de reţeaua tridimensională. Legăturile slăbite sînt mai expuse atacului alcaliilor şi cedează mai repede. Din aceste motive, din stratul superficial se desprind straturi şi lanţuri de tetraedre. Mecanismul desprinderii tetraedrelor din reţea poate fi imaginat ca în schema din figura 62. Schema (I) reprezintă stratul superficial al unei granule, care se continuă în stînga figurii. Pentru simplificare au fost reprezentaţi în plan numai trei dintre atomii de oxigen ai tetraedrelor. Atacul punţilor slăbite decurge ca în etapa intermediară (II), avînd drept rezultat în cazul acesta, desprinderea a două tetraedre cu formarea compusului (IV), puternic saturat în alcalii (cu formula reală $Na_5HSi_2O_7$). Fragmentul desprins este de fapt un lanţ metasilicatic,

format din două tetraedre. În topitura alcalină, fragmentele desprinse pot reacționa în continuare, mai ales că punțile Si—O—Si din metasilicați sînt și mai slabe (mai puțin de 22% dublă legătură).

În felul acesta, într-o etapă inițială, topitura, care poate avea deja aspectul omogen și transparent al sticlei topite, este formată dintr-un amestec complex de anioni, începînd de la macroanionii tridimensionali și fragmente bidimensionale de bisilicat pînă la lanțuri metasilicatice mai lungi sau mai scurte și chiar ortosilicați monomeri.

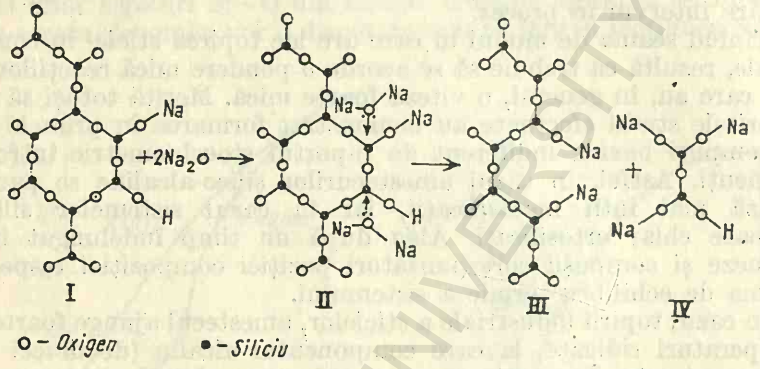


Fig. 62. —Schema atacului unei rețele tridimensionale de SiO_2 de către oxizii alcalini.

Distribuția oxizilor alcalini într-o astfel de topitură este determinată la un moment dat de două tendințe contrare : pe de o parte, tendința de uniformizare a concentrației prin difuzie, iar pe de altă parte, tendința ionilor alcalini de a ocupa în structură pozițiile cele mai stabile. În această a doua privință, așa cum rezultă din lungimile legăturilor și din ordinul lor apreciat ca în secțiunea 2.3.3, ionii alcalini sînt mai slab legați în tetraedrele cu un singur oxigen nepuntat (unde legătura acestuia cu siliciul are o componentă π de circa 65%) decît în tetraedrele cu mai mulți atomi de oxigen nepuntat (cînd sînt doi astfel de atomi de oxigen, componenta π scade la circa 60%). Cu cît componenta π a legăturii $Si—O_{np}$ este mai mare, cu atît sarcina efectivă a acestui atom de oxigen trebuie să fie mai mică și deci legătura O—Na mai slabă. Oxizii alcalini liberi sînt dirijați în același sens și de vulnerabilitatea mai mare a punților din structurile cu mai mulți atomi de oxigen nepuntați. Tendința spre echilibru predomină totuși datorită atît intensificării difuziei o dată cu creșterea temperaturii, cît și ruperii multor punți (creșterea concentrației defectelor structurale) datorită agitației termice. Condensarea structurilor polimere mai mici sub influența punților rupte din elementele structurale mai masive din vecinătate poate fi imaginată ca în figura 63. În condiții favorabile (poziție corespunzătoare a celor trei polimeri), în prima fază (*I*) are loc condensarea celor doi polimeri mai bazici, cu eliminarea unei molecule de oxid alcalin și cu formarea unui lanț mai lung. În momentul

imediat următor,oxidul alcalin este captat de defectul (puntea ruptă) de pe suprafaţa polimerului tridimensional sau bidimensional (*II*). În felul acesta, sub influenţa temperaturii şi a timpului, structura topiturii evoluează treptat spre structura de echilibru chimic şi structural, corespunzătoare raportului dintre componenţi şi temperaturii.

Frölich (citat în [96]) demonstrează, aşa cum era de altfel de aşteptat, că viteza de dizolvare a reţelei tridimensionale de SiO_2 la tempera-

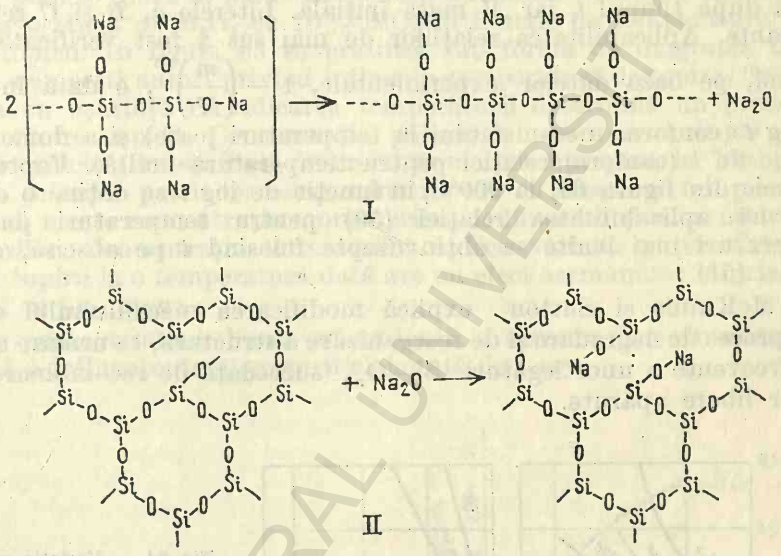


Fig. 63. — Schema condensării a două lanţuri polimere (I) şi a captării oxidului liber rezultat (II).

tură constantă creşte o dată cu creşterea bazicităţii topiturii (concentraţiei ionilor alcalini).

O idee nouă aduce Abou El—Azm (1953) [115]. Pe baza unor studii asupra vitezei reacţiei dintre SiO_2 şi diverşi oxizi în funcţie de temperatură, el ajunge la concluzia că procesul decurge prin două mecanisme. La temperaturi joase, începînd din stare solidă şi pînă la 120—250°C peste temperatura *liquidus*, straturile de topitură din jurul granulei de SiO_2 sînt imobile şi procesul este controlat de difuzia anionilor desprinşi din reţeaua tridimensională în topitura înconjurătoare şi a cationilor în sens invers. Acest mecanism poate fi exprimat prin relaţia

$$R\left[1-\left(\frac{m}{M}\right)^{1/3}\right]\log a = \log t + C. \qquad (50)$$

La temperaturi mai înalte, straturile de topitură din jurul granulei de SiO_2 sînt mai fluide, aşa încît se îndepărtează (curgînd) de granulă pe măsură ce se formează. Ecuaţia corespunzătoare este

$$1 - \left(\frac{m}{M}\right)^{1/3} = Bt. \qquad (51)$$

În aceste relaţii, R este raza iniţială a granulei de SiO_2, m masa silicei după timpul t, iar M masa iniţială. Literele a, B şi C reprezintă constante. Aplicabilitatea relaţiilor de mai sus a fost verificată, reprezentînd, pe baza datelor experimentale, $1 - \left(\frac{m}{M}\right)^{1/3}$, o dată în funcţie de log t (conform mecanismului la temperaturi joase) şi a doua oară în funcţie de t (conform relaţiei pentru temperatură înaltă). Faptul că în graficele din figura 64, la 900°C, în funcţie de log t se obţine o dreaptă, confirmă aplicabilitatea relaţiei (50) pentru temperaturi joase. La temperaturi mai înalte se obţin drepte folosind t pe abscisă, conform relaţiei (51).

McKinnis şi Sutton explică modificarea mecanismului datorită unui proces de degradare şi de reorganizare a structurii, ca urmare a ruperii mai frecvente a unor legături $Si—O_p$, succedată de recombinarea legăturilor libere apărute.

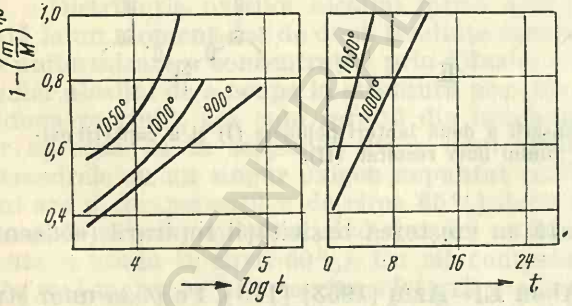


Fig. 64. — Variaţia vitezei de dizolvare a SiO_2 în sticla topită, în funcţie de temperatură, conform relaţiilor din text [115].

Cele discutate mai înainte permit şi o altă interpretare, mai concretă. În momentul cînd energia termică a sistemului atinge o valoare critică anumită, care depinde de natura şi de concentraţia cationilor prezenţi, cele mai slabe legături $Si—O_p$, apărute în urma disproporţionării, încep să se rupă mai frecvent. Ca urmare, reacţiile de condensare, de felul celei prezentate în figura 63, devin mai frecvente şi fragmentele de reţea tridimensională se consumă mai repede.

Existenţa unei modificări în structura topiturii la circa 200°C deasupra temperaturii *liquidus* a fost confirmată recent prin inflexiunile gă-

site pe curbele de variaţie a unor proprietăţi ale topiturii cu temperatura [116]. Asemenea modificări ale structurii topiturii sînt considerate bine demonstrate la sticlele fosfatice, aşa încît s-a simţit nevoia să se ia măsurile necesare ca diagrame de felul celor prezentate în figurile 34 (secţiunea 2.2.5) şi 45 (secţiunea 3.2) să fie stabilite după ce topitura a ajuns la echilibru structural [63].

În cazul sticlelor cu conţinut de SiO_2, primele date experimentale directe le-au furnizat Kolb şi Hansen [117], care, folosind metoda amintită mai înainte (pusă la punct de Lentz), au studiat variaţia distribuţiei SiO_2 într-o sticlă de B_2O_3 cu 10% SiO_2 în funcţie de temperatura şi de durata topirii. În figura 65 se prezintă sub formă de diagramă datele tabelate de aceşti autori privind influenţa temperaturii de topire. Se poate constata cu uşurinţă că ridicarea temperaturii determină un proces de depolimerizare rapidă. Concentraţia polimerilor cu mai mult de patru atomi de siliciu (determinată indirect prin diferenţa pînă la 100% faţă de suma primilor patru termeni) scade repede cu creşterea temperaturii. În schimb creşte concentraţia monomerilor, a dimerilor şi ceva mai puţin a trimerilor. Concentraţia tetramerilor ciclici variază puţin. Creşterea duratei topirii la o temperatură dată are un efect asemănător în principiu, dar mai puţin intens.

Se poate remarca buna concordanţă a acestor date cu descrierea teoretică a influenţei temperaturii elaborată de Lacy.

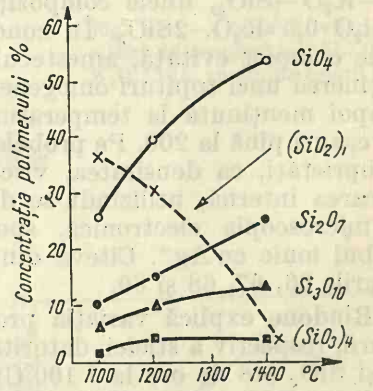


Fig. 65. — Variaţia distribuţiei speciilor de SiO_2 într-o sticlă borosilicatică în funcţie de temperatură [117].

În ultimii ani se acumulează mereu date experimentale indirecte referitoare la influenţa aşa-numitei istorii a topirii (temperatura şi durata topirii) asupra diferitelor proprietăţi ale sticlei. Aşa cum se va arăta în secţiunea ce urmează, aceste date confirmă şi demonstrează clar existenţa echilibrului şi dependenţa lui de factorii amintiţi şi mai ales marea importanţă a acestuia în definirea proprietăţilor sticlelor în funcţie de condiţiile tehnologice de obţinere.

3.4. Influența echilibrului chimic structural din topitură asupra proprietăților sticlei

Termenul de „istorie a topirii", corelat cu evoluția echilibrului chimic-structural în topitură în funcție de temperatură și de timp, a fost introdus în literatura de specialitate de către McKinnis și Sutton [97] în 1959.

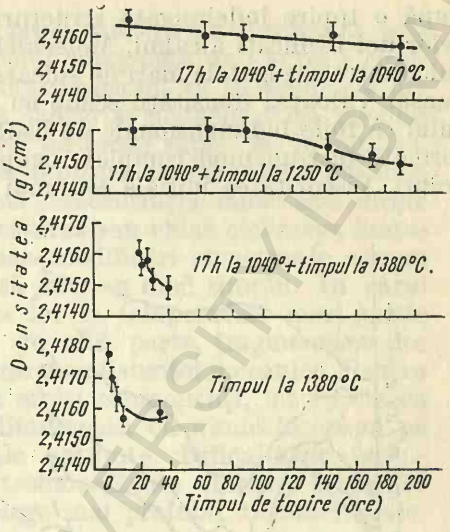
Influența temperaturii și cea a duratei topirii asupra proprietăților au fost remarcate însă cu mult timp înainte [24], constatîndu-se, de exemplu, că sticla retopită de mai multe ori are proprietăți mecanice mai reduse sau că topirea la temperaturi prea ridicate determină scăderea proprietăților de prelucrare. Mult timp modificarea proprietăților în funcție de condițiile de topire a fost explicată prin modificarea compoziției datorită volatilizării alcaliilor sau altor componenți sau prin apariția unor neomogenități macroscopice (ațe, vine).

În ultimii circa zece ani au apărut însă o serie de lucrări care, evitînd influența factorilor menționați mai sus, au demonstrat rolul hotărîtor al echilibrului chimic-structural din topitură în determinarea proprietăților și faptul că istoria topirii influențează în special pe această cale.

Date mai ușor interpretabile a prezentat Rindone [118], care, împreună cu mai mulți colaboratori, a studiat sticle din sistemul ternar $Li_2O-K_2O-SiO_2$, unele compoziții corespunzînd formulei bisilicatulu, : $0{,}5\ Li_2O \cdot 0{,}5\ K_2O.\ 2SiO_2$. În condiții în care pierderea alcaliilor a fost practic complet evitată, amestecul de materii prime a fost încălzit pînă la obținerea unei topituri omogene (de exemplu 17 ore la 1 040°C), care a fost apoi menținută la temperaturi ridicate un număr de ore extins în unele cazuri pînă la 200. Pe probele astfel obținute s-au determinat o serie de proprietăți, ca densitatea, viscozitatea la 497°C, rezistența mecanică și frecarea internă, utilizîndu-se de asemenea pentru investigarea structurii microscopia electronică, spectroscopia în IR, roentgenografia și schimbul ionic cu Ag^+. Cîteva dintre rezultatele obținute sînt reproduse în figurile 66, 67, 68 și 69.

Rindone explică variația proprietăților prin modificarea structurii topiturii, respectiv a sticlei, datorită vitezei foarte diferite a reacției dintre Li_2O și SiO_2 (48 de ore la 1 100°C) față de cea dintre K_2O și SiO_2 (circa o oră la 1 100°C, cînd oxidul alcalin este în concentrație de 25% molare), așa cum rezultă din datele publicate de Abou-El-Azm [119]. Spectrele în IR (fig. 70) pun în evidență, într-adevăr, faptul că după primele ore de topire sticla conține un amestec neuniform de silicat de potasiu și silicat de litiu. Pe măsură ce durata topirii crește, spectrul de absorbție în IR se apropie treptat de cel al sticlei de bisilicat de litiu pur, indicînd creșterea concentrației acestuia alături de bisilicatul de potasiu. Rezultă că în primele etape sticla are o structură eterogenă, formată din molecule mari de silicat de potasiu și molecule mici de silicat de litiu, și numai

Fig. 66. — Variația densității unei sticle de compoziția $0,5Li_2O.0,5K_2O.2SiO_2$ în funcție de durata topirii [118].



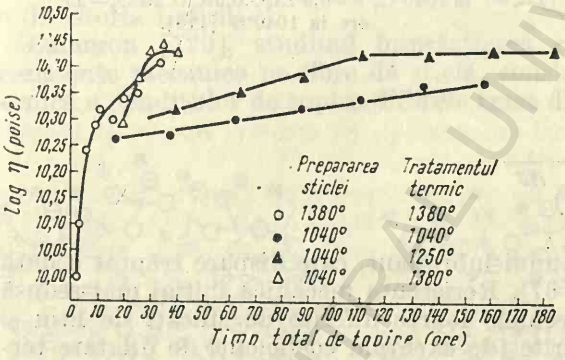


Fig. 67. — Variația viscozității sticlei de compoziția $0,5Li_2O.\ 0,5\ K_2O.2SiO_2$ cu durata topirii [118].

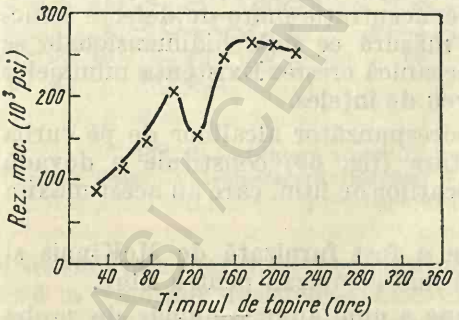


Fig. 68. — Variația rezistenței mecanice a unei sticle de compoziția $0,1Li_2O.0,9K_2O.2SiO_2$ în funcție de durata topirii [118].

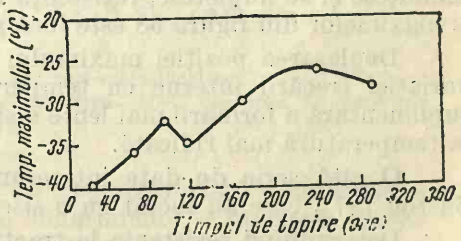


Fig. 69. — Deplasarea poziției maximului alcaliilor pe curba variației frecării interne cu temperatura, în funcție de durata topirii, pentru o sticlă cu 0,1 $Li_2O.0,9\ K_2O.2SiO_2$ [118].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

după o topire îndelungată structura se apropie de cea corespunzătoare celor doi bisilicaţi alcalini. Moleculele mici de silicat de litiu umplu spaţiile dintre agregatele mari de silicaţi de potasiu, rezultînd o structură mai densă. Valoarea densităţii scade cu durata topirii (fig. 66), datorită faptului că foile bidimensionale de bisilicat ce se formează treptat, fiind deformate într-un mod complex, ocupă un volum mai mare cu mai multe goluri. Viscozitatea iniţială este mai redusă, deoarece moleculele mai mici

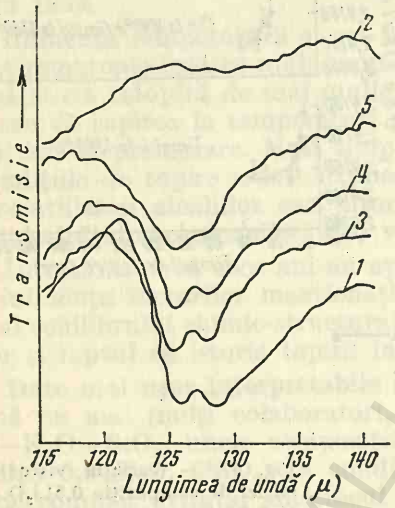


Fig. 70. — Spectrele în IR ale unora din sticlele studiate comparate cu cele ale α-cuarţului (*1*) şi a bisilicatului de potasiu (2) şi de litiu (3) : 4—0,5 Li_2O.0,5 K_2O.2SiO_2 topit 184 ore la 1040°C; *5*—0,5 Li_2O.0,5K_2O.2SiO_2—35 ore la 1040°C [118].

de silicaţi de litiu joacă rolul unui lubrefiant, care dispare treptat o dată cu formarea bisilicatului (fig. 67). Rezistenţa mecanică iniţial mai redusă se datoreşte faptului că moleculele foarte diferite de silicaţi de litiu şi de potasiu au proprietăţi diferite (de exemplu coeficienţi de dilatare termică mult diferiţi), care determină o concentraţie mare de defecte structurale şi microfisuri superficiale. Pe măsură ce foile bidimensionale se înmulţesc şi se împletesc, rezistenţa mecanică creşte. Existenţa minimelor şi maximelor din figura 68 este încă greu de înţeles.

Deplasarea poziţiei maximului corespunzător alcaliilor de pe curba variaţiei frecării interne cu temperatura (fig. 69) constituie o dovadă suplimentară a formării mai lente a silicaţilor de litiu, care au acest maxim la temperatură mai ridicată.

O altă serie de date interesante a fost furnizată de McKinnis şi Sutton [97], care au lucrat cu o sticlă mai complexă pentru fibre.

Determinînd rezistenţa la tracţiune a unui anumit număr de probe (15—20), ei au constatat că, atunci cînd sticla a fost topită la o temperatură mai ridicată (1 371—1 482°C) şi un timp mai îndelungat (pînă la 16 ore la 1 371°C), creşte atît numărul de probe din serie care au rezistenţa maximă, cît şi valoarea rezistenţei mecanice.

Modificările structurale pe baza cărora s-ar putea interpreta asemenea variații ale rezistenței mecanice sînt imaginate de autorii citați mai sus pentru cazul mai simplu al metasilicatului, ca în schemele din figura 71. Prima schemă (*a*) reprezintă lanțurile metasilicatice imediat deasupra temperaturii de topire. Numărul de punți rupte și, în general, concentrația defectelor sînt reduse. Dacă topitura este încălzită cu circa 250°C peste temperatura *liquidus*, atunci concentrația defectelor crește mult și legăturile rupte permit interconectarea sau chiar ciclizarea lanțurilor (fig. 71 *b*). Influența unor asemenea modificări structurale asupra rezistenței mecanice nu poate fi dedusă într-un mod simplu. În cazul lanțurilor metasilicatice, interconectarea lor la temperaturi mari poate determina creșterea rezistenței, dar, pe de altă parte, fragmentarea lor și ciclizarea ar trebui să determine micșorarea rezistenței mecanice. Pentru structura complexă a unei sticle cu mai mulți componenți, interpretarea este și mai dificilă. Toate acestea nu diminuează cu nimic interesul pe care-l prezintă rezultatele experimentale obținute. Dificultățile întîmpinate la interpretare arată numai că trebuie făcute eforturi susținute experimentale și teoretice pentru a înțelege mai profund fenomenele legate de istoria topirii.

Cameron [120], studiind împrăștierea rezultatelor determinărilor de rezistențe mecanice pe fibre de sticlă, constată de asemenea influența puternică a condițiilor de topire. Fibrele trase din sticlă topită la tempera-

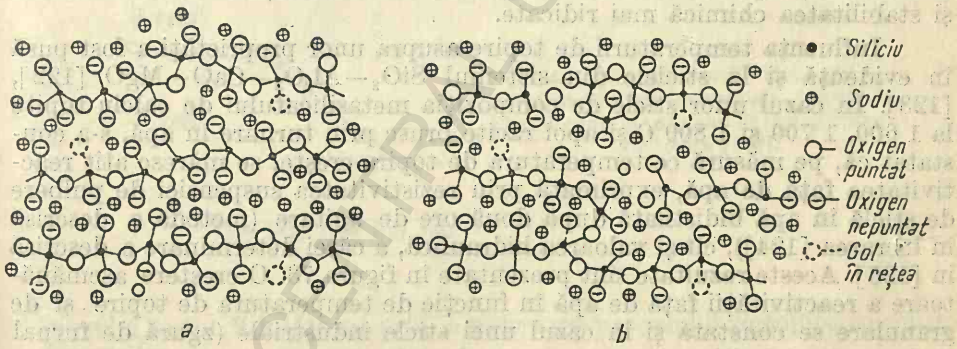


Fig. 71.— Schema structurii unei topituri metasilicatice:
a — imediat deasupra temperaturii *liquidus*; *b* — cu circa 250°C deasupra temperaturii *liquidus* [97].

turi sensibil mai mari decît temperatura de tragere prezintă o împrăștiere redusă a valorilor rezistenței mecanice determinate. Stagnarea sticlei topite la temperaturi mai joase conduce la o împrăștiere foarte mare a valorilor proprietății mecanice măsurate.

Alte rezultate deosebit de interesante au fost comunicate de Bobkova și Truneț [121]. Lucrînd cu sticle silico-calco-sodice și cu sticle industriale pentru geam topite la temperaturi din ce în ce mai mari (cu un palier de

o oră la temperatura maximă), ei au constatat variația sensibilă a proprietăților. Diagramele prezentate în figura 72 arată că rezistența mecanică (*a*) și stabilitatea chimică (*b*) se măresc continuu o dată cu creșterea temperaturii de topire. Acești autori iau în considerație în special echilibrul chimic structural din topitură. Cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît topitura se apropie mai repede și în mai mare măsură de starea de echilibru corespunzătoare compoziției respective. Deoarece la echilibru speciile polimere sînt mai apropiate în ceea ce privește compoziția chimică

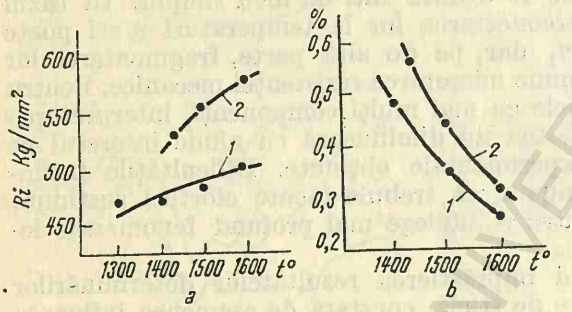


Fig. 72. — Variația rezistenței mecanice (*a*) și a stabilității chimice (exprimată prin pierderea de greutate în % în urma atacului chimic) (*b*) a unei sticle silico-calco-sodice (*1*) și de geam (*2*) [121].

și structura, topitura este mai omogenă și, ca urmare, rezistența mecanică și stabilitatea chimică mai ridicate.

Influența temperaturii de topire asupra unor proprietăți a fost pusă în evidență și la sticlele din sistemul SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO [122], [123]. În cazul unor sticle de compoziția metasilicatului de calciu topite la 1 600, 1 700 și 1 800°C și apoi răcite brusc prin turnare în apă, s-a constatat că, pe măsură ce temperatura de topire crește, se măresc atît reactivitatea față de apă, exprimată prin rezistivitatea suspensiei de pulbere de sticlă în apă bidistilată după două ore de agitare (metoda e descrisă în lucrarea [124]), cît și valoarea hidraulică, a cărei determinare e descrisă în [125]. Aceste rezultate sînt prezentate în figura 73. O creștere asemănătoare a reactivității față de apă în funcție de temperatura de topire și de granulare se constată și în cazul unei sticle industriale (zgură de furnal înalt produsă la Hunedoara) retopite la diferite temperaturi, așa cum se arată în figura 74. Pe baza datelor obținute cu ajutorul roentgenografiei, a spectroscopiei în IR și a analizei termice diferențiale, rezultatele de mai sus se explică prin depolimerizarea structurii o dată cu creșterea temperaturii de topire, mărirea concentrației defectelor de genul legăturilor Si—O_p rupte și a disocierii parțiale a silicatului în oxizii componenți.

Istoria topirii, înțeleasă ca ansamblul de condiții care influențează echilibrul chimic structural din topitură, depinde în mare măsură și de proprietățile reactanților. Astfel, dacă temperatura și durata topirii se păstrează neschimbate, echilibrul chimic structural va depinde de granulozitatea nisipului din amestecul de materii prime sau de conținutul de

cioburi. Asemenea fenomene au fost observate într-unele din fabricile de sticlă. Astfel, la creşterea diametrului mediu al granulelor de nisip de la circa 0,2 la circa 0,4 mm (prin înlocuirea nisipului de Văleni cu cel de Aghireş), regimul de topire rămînînd acelaşi, sticla din zona de prelucrare conţinea numeroase cristale. Cristalizarea era favorizată de acţiunea nucleatoare a resturilor de granule de SiO_2 nedizolvate în topitură. Nea-

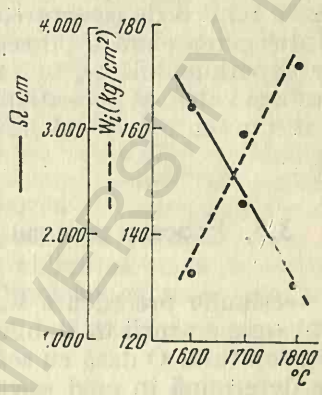


Fig. 73. — Variaţia reactivităţii faţă de apă în funcţie de temperatura de topire a unei sticle de compoziţia metasilicatului de calciu [122], [123].

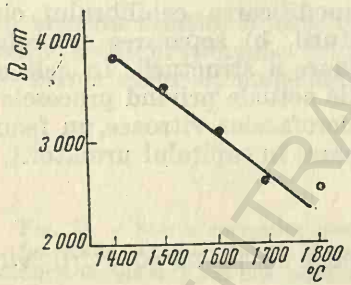


Fig. 74. — Variaţia reactivităţii faţă de apă a unei sticle industriale (zgură de Hunedoara) în funcţie de temperatura de topire [123].

junsul a putut fi înlăturat prin accelerarea procesului de topire cu ajutorul fluorurilor.

În ceea ce priveşte creşterea conţinutului de cioburi în amestecul de materii prime, se poate considera în primă aproximaţie că ea echivalează în oarecare măsură cu apropierea de echilibrul chimic structural. Este probabil, totuşi, că situaţia este în realitate mult mai complexă. Astfel, bazicitatea sticlei elaborate (respectiv a cioburilor) este mai redusă decît cea a topiturii formate în primele faze ale procesului de topire din amestecul de materii prime. Ca urmare, viteza de dizolvare a granulelor de SiO_2 scade şi se obţine în final o topitură mai puţin omogenă. În practică, rezultatul este modificarea sensibilă a proprietăţilor, făcîndu-se remarcată în special scăderea rezistenţei mecanice şi a stabilităţii chimice.

Datele prezentate mai sus exemplifică aproape toate cunoştinţele actuale în acest domeniu. Cu toate acestea ele sînt suficiente pentru a demonstra puternica influenţă a fenomenelor incluse în noţiunea de istorie a topirii asupra proprietăţilor sticlelor şi deosebita importanţă teoretică şi practică a acestora.

Este de asemenea evident că utilizarea concretă, în industrie a influenţei istoriei topirii asupra proprietăţilor nu va fi posibilă decît după o îndelungată muncă de cercetare, care să acumuleze cunoştinţele necesare pentru înţelegerea clară a proceselor ce au loc în topitură, pentru urmărirea lor experimentală şi, în final, pentru dirijarea lor în sensul dorit. Importanţa şi valoarea aplicativă a unor asemenea cercetări sînt în prezent unanim recunoscute în toată lumea.

3.5. Procese care au loc la răcirea topiturilor

În secţiunile precedente s-a remarcat în repetate rînduri rolul important al temperaturii în stabilirea echilibrului chimic-structural al polimerilor în topitură. O dată cu scăderea temperaturii au loc o serie de procese care determină în mod esenţial posibilitatea obţinerii stării vitroase şi proprietăţile sticlei respective. Ele pot fi grupate în felul următor: a) transformări structurale legate de modificarea echilibrului chimic-structural o dată cu scăderea temperaturii, b) separarea microfazelor vitroase şi c) creşterea gradului de ordonare a structurii. În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre ideile actuale privind procesele indicate prin a) şi c), urmînd ca separarea microfazelor vitroase, un fenomen descoperit de puţin timp, să fie tratată separat în capitolul următor.

3.5.1. *Transformările structurale care conduc la formarea stării vitroase*

În cele discutate pînă acum în acest capitol s-a desprins în suficientă măsură complexitatea proceselor care au loc în topiturile substanţelor polimere. Una dintre cele mai fructuoase încercări de înţelegere a acestor procese şi de a le corela cu temperatura se datoreşte lui Gibbs [126], [127]. Aşa cum se obişnuieşte în cazul unor probleme atît de complexe, el a ales pentru început un model structural cît mai simplu, care corespunde unui polimer liniar cu o rigiditate redusă. Sistemul ales cuprinde n_x lanţuri polimere egale ca dimensiuni, x reprezentînd numărul de unităţi structurale (de exemplu monomeri) care formează lanţul. La o anumită temperatură, fiecare moleculă polimeră are la dispoziţie un număr finit de conformaţii spaţiale posibile. Ele sînt determinate de posibilitatea rotaţiei unităţilor structurale în jurul legăturilor dintre ele, aşa cum s-a arătat în figura 42 (secţiunea 3.1). Astfel de rotaţii sînt, în general, frînate

de o serie de factori, printre care se pot menționa, referindu-ne la figura amintită mai sus, interacțiunea dintre dipolii elementelor structurale (tetraedrelor) vecine în același lanț, dar și din lanțurile alăturate. De asemenea, amintindu-ne figura 24 (secțiunea 2.2.4), trebuie să menționăm și impedimentele interne datorate interacțiunii dintre electronii p ai punții de oxigen și orbitalele d libere ale siliciului, care variază în funcție de unghiul de rotație. Stările posibile pot fi imaginate ca niște gropi de potențial mai mult sau mai puțin adînci, distribuite în funcție de unghiul de rotație, de exemplu ca în figura 75, și separate de bariere de potențial. Barierele sînt suficient de joase pentru a permite, la un anumit nivel al energiei termice, trecerea dintr-o stare într-alta, dar destul de înalte pentru ca numărul moleculelor oprite la nivelul lor să fie neglijabil. Sistemul se află într-un volum suficient de mare față de volumul propriu al moleculelor, permițîndu-le să ia conformațiile statistic posibile din punct de vedere energetic. Această imagine cooperativă a multiplilor factori care frînează rotația diferitelor părți ale moleculei nu permite caracterizarea energetică a mișcării fiecărei legături, ci obligă să se ia în considerație energiile diferitelor conformații i ale moleculelor ca un întreg, adică E_i.

Energia liberă a unui astfel de sistem în funcție de temperatura absolută se poate scrie astfel:

$$F = -KT \ln Q(T). \tag{52}$$

În această relație, K este constanta lui Boltzmann, iar Q funcția de partiție configurațională. Prin configurație se înțelege poziția, orientarea și forma celor n_x molecule. Stările configuraționale se pot grupa

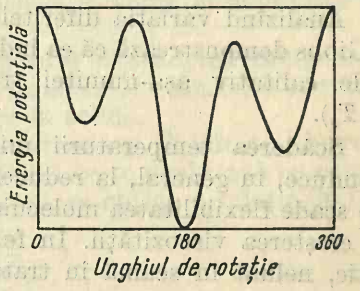


Fig. 75. — Stările energetice posibile în funcție de unghiul de rotație al unei părți din moleculă în jurul unei legături [127].

în felul următor: $f_1 n_x \ldots f_i n_x$ și n_0. Prin $f_i n_x$ se indică numărul de molecule cu configurația i, iar prin n_0 numărul de goluri structurale. Funcția de partiție configurațională Q capătă acum forma

$$Q = \sum_{(\ldots f_i n_x \ldots) n_0} \Omega[\{\ldots f_i n_x \ldots\} n_0] \exp(-\varepsilon[\{\ldots f_i n_x \ldots\} n_0]/\mathrm{KT}), \tag{53}$$

unde ε este energia totală a sistemului compusă din partea intramoleculară $\Sigma f_i n_x E_i$ și partea intermoleculară considerată proporțională cu nu-

mărul de goluri n_0 E_0, iar $\mathfrak{Z}$ numărul total de stări configuraționale ale sistemului în cazul cînd energia fiecărei grupe $f_i n_x$ și a celor n_0 goluri se exprimă ca mai sus. Aceasta însemnează că $\mathfrak{Z}$ trebuie să însumeze numărul total de moduri în care se pot aranja cele $f_1 n_x$ molecule cu conformația 1 + cele $f_2 n_x$ molecule cu conformația 2 și așa mai departe pînă la cele $f_i n_x$ molecule cu conformația i, la care se adaugă și modul de aranjare a celor n_0 goluri; toate acestea într-o fază polimeră cu volumul egal cu cel al moleculelor plus al golurilor, ambele depinzînd de temperatură.

Folosind metoda cvasireţelei, Gibbs reușește să evalueze satisfăcător toate stările posibile incluse în $\mathfrak{Z}$, ajungînd însă la expresii complicate, a căror reproducere aici nu ar fi în folosul expunerii (cei interesați pot urmări întregul raționament în lucrarea [127]).

Se stabilește că $\mathfrak{Z}$ variază mult cu temperatura. La temperaturi suficient de joase, toate moleculele tind să ajungă în stările energetice cele mai joase (în gropile de potențial cele mai adînci). În acest caz, $\mathfrak{Z} \ll 1$ indică faptul că aranjarea dezordonată a moleculelor cu conformații identice nu mai e posibilă. În situația opusă, la temperaturi mari, cînd KT este suficient de mare pentru a permite orice conformație, $\mathfrak{Z}$ devine foarte mare, iar $f_i n_x = n_x/N_s$ pentru toate valorile lui i, N_s fiind numărul total de conformații posibile. N_s este de ordinul g^{zn_x}, unde g este numărul de minime (gropi de potențial) din figura 75. Temperatura intermediară la care $\mathfrak{Z} = 1$ se notează prin T_2. Stările de energie ridicată nu sînt posibile la $\mathfrak{Z} < 1$, așa încît Gibbs stabilește că la temperatura T_2 sistemul atinge starea configurațională fundamentală (de cea mai joasă energie) a împachetării amorfe.

Analizînd variația diferitelor mărimi termodinamice la temperatura T_2, Gibbs demonstrează că ea indică o transformare de ordinul doi și corespunde calitativ așa-numitei tranziții vitroase observate experimental (T_g).

Scăderea temperaturii micșorează însă concentrația golurilor n_0 și conduce, în general, la reducerea volumului total disponibil. În același timp scade flexibilitatea moleculelor. Toate acestea se traduc macroscopic prin creșterea viscozității. În felul acesta intervine în proces și factorul cinetic, neluat în seamă în tratarea teoretică anterioară. De altfel, un al doilea mod de abordare a transformărilor structurale din lichide pînă la T_g, datorat lui Turnbull și Cohen, pune accentul tocmai pe aspectul cinetic [99], [128], [129]. Ei se referă în primul rînd la așa-numitul volum liber. Fluidele sînt considerate ca fiind formate din sfere rigide, model care corespunde probabil foarte bine pentru lichidele simple. Difuzia într-un astfel de lichid se datorește în special salturilor moleculelor în golurile cu un volum mai mare decît o anumită valoare critică v^* și care se formează prin redistribuția volumului liber. Într-un fluid corespunzător modelului luat în considerație, o astfel de redistribuție se produce fără

modificarea energiei. Volumul liber este distribuit la întîmplare. Coeficientul de autodifuzie este

$$D = g\,u' \int_{v^*}^{\infty} a(v)\,p(v)\,dv, \tag{54}$$

în care g este un factor geometric (de exemplu 1/6), u' viteza cinetică a gazului, $a\,(v)$ deplasarea prin difuzie, iar $p\,(v)$ probabilitatea ca volumul liber pe moleculă să aibă valori între v şi $v + dv$ şi care se exprimă prin

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_\Phi}\, e^{-\frac{\gamma v}{v_\Phi}}, \tag{55}$$

unde γ este un factor numeric de suprapunere (între 1/2 şi 1), iar v_Φ volumul liber mediu pe moleculă. Înlocuind (55) în (54) şi admiţînd aproximaţia că $a\,(v) = a^*$, a^* fiind diametrul moleculei, se obţine

$$D = ga^* u'\, e^{-\frac{\gamma v^*}{v_\Phi}}. \tag{56}$$

Pentru utilizarea acestei ecuaţii, volumul liber mediu se calculează din

$$v_\Phi = \alpha_m \overline{v}_m (T - T_0) - \beta_m \overline{v}_p P, \tag{57}$$

în care α_m şi $\overline{v}_m$ reprezintă coeficientul mediu de dilatare termică şi, respectiv, volumul molecular între temperaturile T_0 şi T la presiune nulă, T_0 temperatura corespunzătoare tranziţiei vitroase la presiune nulă, iar β_m şi $\overline{v}_p$ compresibilitatea medie şi, respectiv, volumul molecular între presiunea nulă şi cea reală P.

Pe măsură ce volumul liber scade, o dată cu scăderea temperaturii, mişcările moleculelor nu mai pot avea un caracter de translaţie în volumul liber, ci capătă un caracter vibraţional, ca în solide.

Ştiind că între coeficientul de autodifuzie şi fluiditate (Φ) relaţia este de forma $D = bT\Phi$ (b fiind o constantă ce se evaluează pe cale empirică) [99], folosind valoarea lui D din (56), se obţine o relaţie de forma

$$\Phi = A\, e^{-\frac{\gamma v^*}{v_\Phi}}, \tag{58}$$

asemănătoare cu cea găsită de Doolittle pentru hidrocarburi simple [130].

Dependenţa fluidităţii (respectiv a viscozităţii) de volumul liber scoate în evidenţă rolul hotărîtor al factorului cinetic în procesele structurale care au loc la răcire şi deci şi în determinarea proprietăţilor solidului vitros.

Ambele moduri de abordare a transformărilor structurale în preajma temperaturii T_g se bucură în egală măsură de atenţia specialiştilor şi permit lămurirea a numeroase fenomene complexe.

Din cauza creşterii viscozităţii, în puţine cazuri sistemul luat în consideraţie poate atinge starea configuraţională fundamentală a împachetării amorfe, corespunzătoare temperaturii T_2, în intervalul de timp în care se desfăşoară determinările experimentale obişnuite. Din aceste motive, aşa cum s-a arătat în capitolul 1, temperatura T_g a tranziţiei vitroase măsurată experimental, diferă uneori destul de mult de cea teoretică T_2, iar raportul T_g/T_2 poate servi ca măsură a diferenţei dintre starea configuraţională reală şi cea fundamentală.

În prezent se depun eforturi pentru înţelegerea mai profundă a corelaţiei dintre starea configuraţională şi proprietăţile cinetice ale topiturilor.

După cum se ştie, viscozitatea topiturilor poate fi exprimată prin relaţia

$$\ln \eta = \ln A + 2{,}3\, B/T - T_2. \tag{59}$$

Pe de altă parte, relaţia (1) (secţiunea 1.2), dată de Adam şi Gibbs pentru relaxarea cooperativă în lichidele polimere [15], se aplică pentru viscozitate în felul următor:

$$\ln \eta = \ln A' + C/TS_c, \tag{60}$$

în care S_c, entropia configuraţională, este considerată, conform relaţiei (2) (secţiunea 1.2), drept entropia de exces a lichidului (sau a sticlei).

În sfîrşit, viscozitatea este corelată şi cu volumul liber, reprezentat prin termenul Φ:

$$\ln \eta = \ln A'' + b/\Phi. \tag{61}$$

Miller [16], folosind ecuaţiile (60) şi (61) în cazul $(CH_2)_\infty$, a considerat că termenul preexponenţial este practic independent de temperatură şi de presiune şi atunci din ecuaţiile respective se poate scrie

$$\frac{T - T_2}{2{,}3\, B} = \frac{T \cdot S_c}{C} \tag{62}$$

şi

$$\frac{T - T_2}{2{,}3\, B} = \frac{\Phi}{b}. \tag{63}$$

Modul în care aceste relaţii pot fi utilizate pentru a obţine informaţii asupra mărimilor S_c şi Φ legate direct de starea structurală a topiturii, a fost investigat de Miller pentru cîţiva polimeri organici.

Un interes deosebit îl prezintă entropia configuraţională S_c, care, după cum s-a arătat în capitolul 1, se anulează la T_2. Posibilitatea identificării ei cu entropia de exces este pusă la îndoială de Miller [16]. Acesta din urmă, folosind în relaţia (62) valorile entropiei de exces pentru polimetilenă între T_g (= 200°K) şi T_f (= 414°K), a constatat că valoarea lui

C nu este constantă în acest interval de temperatură. Aceasta înseamnă fie că ecuația (60) nu este corectă, fie că $S_c \neq \Delta S$. O încercare de clarificare a acestei dileme s-a putut face în cazul polimetilenei. La T_f, entropia de exces este $\Delta S_f = 4{,}82$ ue. Cea mai corespunzătoare valoare pentru entropia de configurație la aceeași temperatură a fost considerată $S_{cf} = 3{,}36$ ue. Folosind această valoare, s-a determinat în ecuația (62) valoarea lui C, știind, pe baza ecuației (59), că 2,3 B = 1480°K. Cu această valoare a lui C și ecuația (62) s-a trasat variația entropiei configurationale S_c cu temperatura, iar în figura 76 se compară această curbă cu cea a entropiei de exces ΔS. Deși ambele se anulează la T_0, deosebirile sînt evidente.

Din lucrarea lui Adam și Gibbs [15], amintită și în secțiunea 1.2, rezultă interpretarea

$$\frac{C}{TS_c} = \frac{\Delta\mu Z^*}{RT}, \tag{64}$$

în care $\Delta\mu$ este, în linii mari, energia care frînează reordonarea cooperativă raportată la un segment monomer, iar Z^* dimensiunea minimă a unității cooperative. Pentru cazul polimetilenei, C și S_c la T_0 fiind cunoscute, se poate calcula $\Delta\mu \cdot Z^*_{T_0} = 14{,}7$ kcal/mol. Din ecuațiile (59) și (64), Miller deduce că 2,3 $RB = E_0$ este un alt mod de exprimare a energiei $\Delta\mu$. Calculînd pentru E_0 valoarea 2,96 kcal/mol, se găsește pentru Z^* valoarea 5. Cifra a fost regăsită folosind relația empirică prin care se definește așa-numitul „volum de activare" la T_0:

$$\Delta V^*_0/V_0 = T_0/(T_0 - T_2). \tag{65}$$

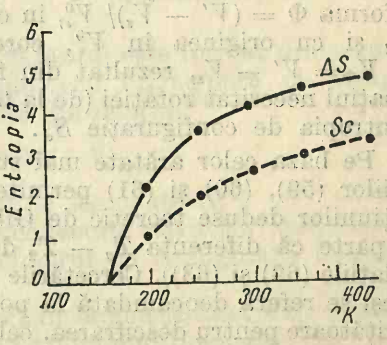


Fig. 76. — Variația entropiei configurationale (S_c) și a entropiei de exces (ΔS) în funcție de temperatură [16].

În felul acesta se dovedește posibil ca, folosind ecuația (59), să se obțină prin determinarea lui B valoarea barierelor energetice ce se opun rotației interne dintr-un lanț polimer izolat. De asemenea prin relația (65) se pot obține, prin cunoașterea mărimilor T_0 și T_2, informații asupra așa-numitei „unități cooperative", adică a numărului de elemente structurale (monomeri) la care se referă B.

Miller a reuşit să descifreze în mare măsură şi semnificaţia termenului Φ din ecuaţia (63). În figura 77 s-a reprezentat pentru polistiren variaţia volumului specific cu temperatura pentru solidul cristalin (V_s) şi pentru lichid (V_l). Se constată că la T_2 (160°K), cînd entropia de exces dispare (fig. 76), rămîne un volum de exces $\Delta V = V_l - V_s \simeq 0{,}06$ cm³/g. Acest volum, corelat şi cu o entalpie „reziduală" $\Delta H \simeq 1$kcal/mol, semnalată de alţi autori, este atribuită unei expansiuni bidimensionale a lanţurilor după

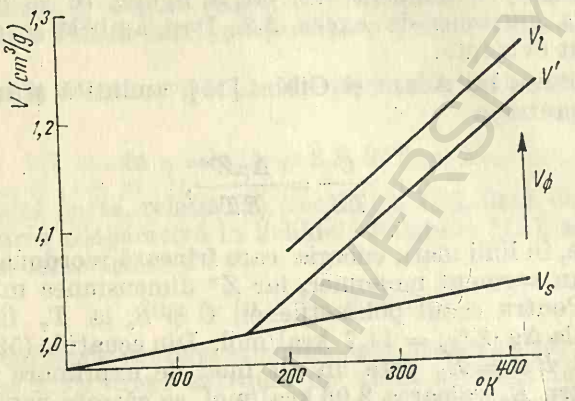


Fig. 77. — Variaţia volumului specific al polistirenului solid cristalin (V_s) şi lichid (V_l) în funcţie de temperatură [16].

o rotaţie *trans* — *stînga*. Figura 77 permite însă definirea termenului Φ sub forma $\Phi = (V' - V_s)/V_s^0$, în care V' este dat de o dreaptă paralelă la V_l şi cu originea în V_s^0, corespunzător temperaturii T_2. Volumul liber $V_\Phi = V' - V_s$, rezultat din figura 77, este asociat în majoritate cu spaţiul necesitat rotaţiei (de la *trans* la *stînga*), adică este strîns corelat cu entropia de configuraţie S_c.

Pe baza celor arătate mai sus, rezultă, pe de o parte, că folosirea relaţiilor (59), (60) şi (61) permite concretizarea pe baze experimentale a noţiunilor deduse teoretic de Gibbs şi de Turnbull şi Cohen, iar pe de altă parte că diferenţa $T_g - T_2$ depinde de parametrii cinetici B, C şi b (relaţiile (62) şi (63)). Cercetările în această direcţie sînt abia la început şi, deşi se referă deocamdată la polimeri organici simpli, par deosebit de promiţătoare pentru descifrarea, cel puţin parţială, a modificărilor structurale care au loc în sticle în preajma temperaturii T_g.

Deoarece singurul parametru uşor accesibil experimental este T_g, în cele ce urmează se vor trece în revistă cîţiva dintre factorii structurali a căror influenţă asupra temperaturii T_g a fost semnalată. Astfel, în figura 78 se prezintă variaţia temperaturii T_g în funcţie de greutatea moleculară (gradul de polimerizare) a polistirenului după Fox şi Flory

[131]. După cum s-a arătat în secţiunea 1.2, interdependenţa între aceste mărimi a mai fost semnalată şi de alţi autori.

Diluarea sau plasticizarea unui polimer cu un solvent sau cu monomer are drept efect scăderea sensibilă a T_g. Drept exemplu, în figura 79 se prezintă datele obţinute de Alexandrov şi Lazurkin (punctele) [132] pentru polistiren diluat cu monomer. Gibbs [127] explică acest efect comparînd adăugarea monomerului cu creşterea golurilor n_0 din structură (linia plină).

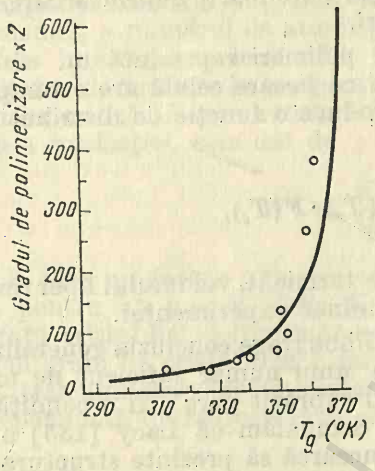


Fig. 78. Variaţia temperaturii T_g în funcţie de gradul de polimerizare al polistirenului [131]

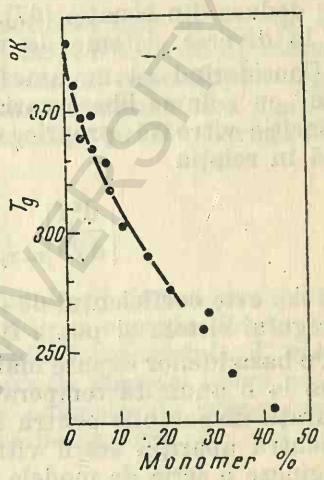


Fig. 79. — Variaţia temperaturii T_g în funcţie de concentraţia plastifiantului [132].

În cazul copolimerilor, admiţînd că lanţul este format din segmente de tip A şi B, iar T_{gA} (în °K) este mai mic decît T_{gB}, se pare că temperatura T_g a copolimerului poate fi obţinută din relaţia

$$T_g = T_{gA}(1 + 0{,}0411\,N), \tag{66}$$

N fiind numărul de segmente B la 100 de segmente A.

Cînd lanţurile polimere sînt interconectate (structuri spaţiale), temperatura T_g creşte, deoarece scade numărul de configuraţii disponibile pentru sistem la o temperatură dată.

Manabe şi colaboratori [133], [134], încercînd să interpreteze proprietăţile amestecurilor de polimeri pe baza volumului liber, au reuşit să exprime relaţia dintre temperatura tranziţiei vitroase T_g şi compoziţia amestecului. Ei admit că volumele libere fracţionare ale compuşilor 1 şi 2 ai unui amestec pot fi exprimate astfel:

$$\begin{aligned} f_1 &= f_{1_0} + A'(T)\,v_2 + A''(T)\,v_2^2 + \dots, \\ f_2 &= f_{2_0} + B'(T)\,v_1 + B''(T)\,v_1^2 + \dots, \end{aligned} \tag{67}$$

în care f_0 reprezintă volumul liber fracţionar înainte de amestec, iar v fracţia de volum a celui de-al doilea component. Relaţia dedusă pentru T_g este

$$T_g = \frac{v_1 \Delta\alpha_1 T_{g_1} + v_2 \Delta\alpha_2 T_{g_2}}{\Delta\alpha} + v_1 v_2 \frac{Bf_0 + Cf_0 v_1}{\Delta\alpha}, \qquad (68)$$

în care $\alpha = v_1 \Delta\alpha_1 + v_2 \Delta\alpha_2 - v_1 v_2 (B - Cv_1)$, $\Delta\alpha$ reprezintă coeficientul de dilatare a volumului liber fracţionar iar Bf_0, Cf_0, B şi C constante deduse din ecuaţia (67). Relaţia pare foarte cuprinzătoare, aplicîndu-se la diverse sisteme de polimeri.

Considerînd că un amestec de polimeri reprezintă un sistem de „celule" cu volume libere variabile şi că fiecare celulă are o temperatură de tranziţie vitroasă proprie, se introduce o funcţie de distribuţie a T_g, inclusă în relaţia

$$\left|\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}T^2}\right|_{T=T_g} = \Delta\alpha(T_g) \cdot F(T_g), \qquad (69)$$

în care $\Delta\alpha$ este coeficientul de dilatare termică a volumului liber fracţionar al întregului sistem şi poate fi determinat experimental.

Pe baza ideilor expuse mai sus, Gibbs trage concluzia generalizatoare că lipsa la o anumită temperatură a unui număr suficient de mare de configuraţii disponibile pentru lichidul subrăcit pare a fi o condiţie esenţială pentru apariţia stării vitroase. Semnalăm că Lacy [135] a reuşit să imagineze o serie de modele care încearcă să prezinte structura sticlei la T_2 şi T_g.

Deşi în prezent nu se poate considera că transformările structurale ce se petrec în topitură pînă la temperatura T_g sînt suficient de bine înţelese, rezultatele prezentate mai sus demonstrează că se înaintează pe o cale promiţătoare şi că datele ce se acumulează vor permite descifrarea treptată a fenomenelor în topituri din ce în ce mai complexe.

3.5.2. *Creşterea gradului de ordonare a structurii*

La răcirea topiturilor se manifestă totdeauna tendinţa de ordonare într-o structură cristalină cît mai lipsită de defecte. Atunci cînd această tendinţă este suficient de pronunţată, topitura nu poate fi subrăcită pînă la T_g şi deci nu poate fi obţinută în stare vitroasă, deoarece cristalizează.

Se consideră de obicei că procesul de ordonare decurge în două faze: nucleaţia şi creşterea cristalelor. Modul de desfăşurare a acestor procese este descris în numeroase lucrări [1], [7], [23], [99], [136], [137]. Aici ne vom limita numai la prezentarea cîtorva aspecte care scot în evidenţă

rolul cineticii acestor procese, datorită căruia se vorbeşte de o teorie cinetică a formării sticlei şi se definesc nişte valori-limită ale vitezelor celor două procese care nu trebuie depăşite pentru a se putea obţine, prin răcirea topiturilor, starea vitroasă [26].

Viteza de formare a nucleelor de cristalizare este dată de relaţia

$$I = n\nu e^{-\frac{NW^*}{RT}} e^{-\frac{\Delta G'}{RT}}, \tag{70}$$

unde I exprimă numărul de nuclee stabile formate într-un cm^3 de lichid într-o secundă, n numărul de atomi pe cm^3, iar ν frecvenţa de vibraţie a atomilor la interfaţa nucleu-lichid. Primul factor exponenţial exprimă probabilitatea de formare la temperatura T a unui nucleu mai mare decît dimensiunea critică. N este numărul lui Avogadro, iar W^*, bariera termodinamică a nucleaţiei, este dat de

$$W^* = \frac{K\,\sigma^3\,V^2}{(\Delta G)^2}, \tag{71}$$

în care K este un factor numeric care depinde de forma nucleului (de exemplu pentru un nucleu sferic $K = 16\,\pi/3$), σ energia liberă pe cm^2 de interfaţă cristal-lichid (tensiune superficială lichid-cristal), V volumul unui atom gram de cristal (cm^3), iar ΔG variaţia energiei libere pe atom gram la transformarea lichid-cristal. Dacă entropia de cristalizare ΔS este independentă de temperatură, atunci se poate scrie

$$\Delta G = \Delta S\,\Delta T = \Delta T\frac{\Delta H_f}{T_f}, \tag{72}$$

de unde rezultă că primul factor exponenţial este foarte sensibil la variaţia temperaturii (ΔH_f fiind căldura latentă de topire, iar T_f temperatura de topire). În mod concret, el determină creşterea rapidă a lui I o dată cu creşterea gradului de subrăcire ΔT.

Cel de-al doilea factor exponenţial cuprinde termenul $\Delta G'$, denumit şi bariera cinetică a nucleaţiei. Acest termen reprezintă energia liberă de activare a procesului de rearanjare structurală, care cuprinde difuzia la mică distanţă şi orientarea moleculelor pentru încadrarea în cristal. O dată cu scăderea temperaturii, influenţa acestui factor creşte, determinînd apariţia unei inflexiuni (maxim) pe curba $I = f(T)$ şi apoi scăderea vitezei de nucleaţie.

Procesul de creştere a cristalului pe nucleul o dată format poate fi urmărit cu ajutorul schemei din figura 80. Se consideră că atomii din lichid (poziţia *1*) au o energie liberă mai mare decît cei din cristal (poziţia *2*), cu o cantitate egală cu energia liberă de cristalizare ΔG. Pentru a străbate interfaţa lichid-solid, un atom are nevoie de energia de activare $\Delta G''$, iar pentru calea inversă de energia $\Delta G'' + \Delta G$. Viteza de creştere

va fi proporţională cu diferenţa dintre frecvenţa tranziţiilor lichid-solid (ν_{ls}) şi solid-lichid (ν_{sl}) care se exprimă, respectiv, prin :

$$\nu_{ls} = \nu e^{-\frac{\Delta G''}{RT}},$$

$$\nu_{sl} = \nu e^{-\frac{\Delta G'' + \Delta G}{RT}}$$

şi deci viteza de creştere va fi

$$U = a_0 (\nu_{ls} - \nu_{sl}) = a_0 \nu e^{-\frac{\Delta G''}{RT}} \cdot \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right). \tag{73}$$

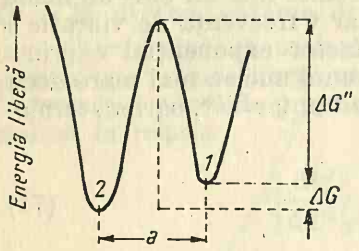


Fig. 80. — Schema energetică a creşterii cristalului [26].

Fără a intra în amănunte (care pot fi găsite în lucrările [99], [128], [129]), remarcăm că şi în această expresie întîlnim o energie de activare $\Delta G''$ care se referă, printre altele, şi la difuzia atomilor de la distanţe mari din lichid către suprafaţa cristalului. Conform relaţiei (72), ΔG este nul la temperatura de topire şi creşte o dată cu creşterea gradului de subrăcire. Rezultă că pentru subrăciri mici viteza de creştere a cristalelor U este dominată de factorul $\left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right)$ şi, ca urmare, creşte o dată cu gradul de subrăcire. La un moment dat, la subrăciri mai mari devine predominant factorul cinetic $e^{-\frac{\Delta G''}{RT}}$ şi deci, după atingerea unui maxim, U începe să scadă.

Deşi termenii $\Delta G'$ şi $\Delta G''$ din ecuaţiile (70) şi (73) nu sînt egali, ei se referă la procese de transport şi de aceea ideea lui Turnbull şi Cohen [99] de a-i egala cu energia de activare a curgerii vîscoase pare raţională. În acest fel, ecuaţia (73) poate fi scrisă într-o formă care să cuprindă şi viscozitatea (η) :

$$U = \frac{fRT}{N\, 3\pi a_0^2 \eta} \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right), \tag{74}$$

f reprezentînd fracţia de locuri de pe suprafaţa cristalului în care pot fi ataşate noi molecule şi putînd avea valori între 0 şi 1.

Pe baza celor arătate mai sus se poate trece la o încercare de estimare a valorilor minime ale factorilor cinetici $\Delta G'$ şi $\Delta G''$ pentru care nucleaţia şi cristalizarea sînt împiedicate şi deci este posibilă realizarea stării vitroase.

În primul rînd trebuie să se stabilească valorile I şi U care nu trebuie depăşite pentru a se putea obţine sticla. Evident, alegerea este în mare măsură arbitrară, deoarece intervine şi viteza de răcire. La o viteză mare de răcire se pot admite valori mai mari pentru I şi U decît în cazul unei răciri lente.

Precizarea limitelor pentru I şi U se poate face pe baza unui raţionament ca în cele ce urmează. Dacă T' este temperatura (şi $\Delta T'$ gradul de subrăcire) la care valoarea lui I este 1 $cm^{-3}\ s^{-1}$, sticla se poate obţine dacă a) nu există pentru substanţa dată o temperatură T', adică sub temperatura de topire nu se poate atinge o viteză de nucleaţie ca cea de mai sus, sau b), dacă temperatura T' există, valoarea lui U trebuie să fie mai mică decît 10^{-5} dimensiuni atomice pe secundă.

Este deci interesant de stabilit în ce condiţii poate exista o temperatură T'.

Combinînd ecuaţia (70) cu (71) şi ţinînd seama de ultima formă a relaţiei (72), se obţine

$$I = n\nu e^{-\frac{NK\sigma^3V^2T_f^2}{RT\Delta H_f^2\Delta T^2}} e^{-\frac{\Delta G'}{RT}}. \tag{75}$$

Înlocuind $I = 1 cm^{-3}\ s^{-1}$, logaritmînd şi rearanjînd termenii, se obţine :

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left\{\frac{NK\sigma^3V^2}{\Delta H_f^2[RT' \ln(n\nu) - \Delta G']}\right\}^{1/2}. \tag{76}$$

Pentru multe materiale, căldura latentă de cristalizare ΔH_f este proporţională cu temperatura de fuziune T_f în °K :

$$\Delta H_f = \beta R T_f, \tag{77}$$

β fiind de ordinul unităţii pentru lichidele simple. Ştiind că pentru metalele topite şi lichidele moleculare fluide σ se corelează de asemenea cu ΔH_f, conform relaţiei

$$\sigma = \frac{\alpha \cdot \Delta H_f}{N^{1/2} \cdot V^{2/3}}, \tag{78}$$

în care α este un număr cuprins între $\frac{1}{3}$ şi $\frac{1}{2}$, şi făcînd înlocuirile respective în (76), rezultă

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left\{\frac{K\alpha^3\beta RT_f}{RT' \ln(n\nu) - \Delta G'}\right\}^{1/2}. \tag{79}$$

Considerînd că pentru a asigura existenţa temperaturii T' alegem cazul-limită cînd $\Delta G' = 0$, că nucleul este sferic şi deci $K = 16\,\pi/3$ şi că n şi ν au nişte valori tipice, 10^{23} atomi cm^{-3}, respectiv $10^{12}\,s^{-1}$, relaţia devine

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[\frac{16\pi}{3\times 80}\,\alpha^3\,\beta\,\frac{T_f}{T'}\right]^{1/2}. \qquad (80)$$

În această formă se poate demonstra faptul că, în afara cazului cînd $\alpha\beta^{1/3} \leqslant 0{,}9$, nu este posibil să se găsească o valoare pentru T' care să satisfacă ecuaţia (80). Practic se constată că, pentru substanţele pure care cristalizează la răcire, $\alpha\beta^{1/3}$ este rareori mai mare decît 0,5. Dacă această valoare se introduce în (79), se obţine

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left\{\frac{2\pi}{3}\,\frac{RT}{80\,RT' - \Delta G'}\right\}^{1/2}. \qquad (81)$$

O valoare a lui T' care să satisfacă această relaţie poate fi găsită numai dacă $\Delta G'$ este mai mic decît $40RT_f$. Rezultă că, pentru a avea I mai mic decît 1 $cm^3\,s^{-1}$ la orice temperatură sub T_f, trebuie ca

$$\Delta G' \geqslant 40RT_f. \qquad (82)$$

Ordinul de mărime este valabil şi pentru bariera cinetică a creşterii cristalelor $\Delta G''$ din relaţia (73). Valorile lui $\Delta G'$ şi $\Delta G''$ sînt destul de puţin sensibile la variaţii mari ale vitezei de creştere. Astfel, pentru o viteză de creştere a cristalelor de $10^8 - 10^9$ ori mai mare decît cea aleasă pentru temperatura T', valorile admisibile pentru $\Delta G'$ şi $\Delta G''$ se reduc numai pînă la 20 RT_f.

Este de la sine înţeles că aceste energii de activare, comparabile cu cea a curgerii vîscoase sau a autodifuziei, depind în mod esenţial de structura lichidului (topiturii). Pentru lichide simple la care cristalizarea implică numai ordonarea atomilor sau moleculelor, se întîlnesc valori mult mai mici decît 20 RT_f şi deci nu e posibilă obţinerea stării vitroase la răcire. Dacă moleculele sînt asimetrice sau complexe, atunci devine posibilă uneori obţinerea sticlei, chiar dacă la cristalizare este necesară numai ordonarea moleculelor. În cazul aşa-numitei cristalizări reconstructive, cînd elementele structurale din topitură diferă de cele din cristal, sau este vorba de structuri polimere complicate în care, pentru a se ordona, trebuie să se rupă unele legături şi să se formeze altele noi, ordinul de mărime al energiilor de activare $\Delta G'$ şi $\Delta G''$ devine comparabil cu cel al energiei legăturilor ce trebuie rupte. Astfel legăturile S—S, Se—Se sau M—O în SiO_2, GeO_2 şi B_2O_3, care trebuie rupte atît în cazul curgerii viscoase, cît şi în cazul cristalizării, depăşesc sensibil $20\,RT_f$ (atingînd 25 — 30 RT_f), aşa încît din punct de vedere cinetic se pot obţine sticle.

Considerăm că este deosebit de semnificativ şi demn de subliniat faptul că la sfîrşitul acestei secţiuni, în care s-a urmărit procesul de ordonare în topituri în timpul răcirii, constatăm o dată în plus că rolul determinant în formarea stării vitroase prin subrăcire îl au natura legăturilor chimice şi structura polimeră.

3.6. Perspectivele cercetării polimerilor anorganici vitroşi

Ţinînd seama de caracterul nou pentru domeniul sticlei al celor tratate în capitolul 3 şi de faptul că ideile şi datele prezentate reprezintă aproape tot ce s-a scris pînă în prezent în această direcţie, este util să ne imaginăm perspectivele deschise cercetărilor în domeniul sticlei, precum şi industriei sticlei.

De importanţă deosebită apare cunoaşterea cît mai exactă a structurii polimerilor corespunzători unei anumite compoziţii. În acest sens, pe lîngă natura legăturilor chimice trebuie luate în considerare diferitele posibilităţi de izomerizare şi de interconectare a elementelor structurale. Sinteza unor polimeri cu o anumită structură bine definită va permite stabilirea treptată a influenţei diferitelor particularităţi ale polimerilor asupra proprietăţilor sticlelor obţinute din ei. Este evident că, printre problemele ce vor trebui rezolvate în acest scop, precizarea condiţiilor de sinteză va ocupa locul principal. Metoda clasică a topirii la temperaturi mari pare prea brutală pentru un asemenea obiectiv, aşa încît este de presupus că vor fi preferate alte procedee mai blînde, începînd, probabil, cu reacţia în soluţii la temperatura ordinară sau la temperaturi nu prea ridicate. În acest fel se va putea lămuri treptat rolul structural al diferiţilor componenţi care se găsesc în sticle în cantităţi mici, dar influenţează sensibil proprietăţile.

Pe această cale, o etapă importantă o constituie studierea distribuţiei polimerilor în funcţie de compoziţie şi de diferiţi alţi factori, cum sînt particularităţile materiilor prime, istoria topirii etc. Pentru aceasta este necesar să se dezvolte şi să se perfecţioneze metoda folosită de Lentz sau să se găsească alte metode mai bune care să permită stabilirea cantitativă a proporţiilor diferiţilor polimeri pînă la greutăţi moleculare foarte mari. Interacţiunea dipolilor şi reactivitatea mare a atomilor de oxigen nepuntaţi reprezintă piedici foarte mari care trebuie învinse pentru a atinge obiectivul schiţat mai sus. Cunoaşterea interdependenţei dintre distribuţie şi greutatea moleculară medie, pe de o parte, şi proprietăţi, pe de altă parte, va constitui un progres care se va reflecta puternic în industria sticlei.

Un alt factor important a cărui cunoaştere necesită eforturi mari îl constituie gradul de ordonare a stării vitroase. Concentraţia defectelor structurale şi a legăturilor rupte, gradul de distorsionare a moleculelor polimere şi ponderea ciclurilor sînt tot atîţia parametri a căror influenţă

nu poate fi decît bănuită în prezent ca fiind importantă, neputîndu-se cita decît foarte puţin date experimentale, şi acelea indirecte. O metodă globală care pare accesibilă în prezent şi, în primă aproximaţie ar putea aduce informaţii preţioase este estimarea entropiei configuraţionale reziduale.

Acumularea unor asemenea date va permite elaborarea unei metodologii ştiinţifice de alegere a compoziţiei sticlei şi a procesului tehnologic în funcţie de proprietăţile cerute produselor din sticlă. Se va începe prin alegerea compoziţiei care să permită obţinerea unor anumite tipuri de polimeri, după ce vor fi precizate condiţiile de sinteză (metoda, temperatura, presiunea) care să asigure obţinerea structurii polimere urmărite şi apoi modul de dezordonare a structurii (de exemplu condiţiile de topire) pentru a obţine sticla transparentă, omogenă şi cu proprietăţile dorite. Este de presupus că, pentru anumite produse din sticlă, procesul tehnologic va fi simţitor diferit de cele actuale.

Extinderea în domeniul polimerilor anorganici a cunoştinţelor şi a metodelor acumulate în domeniul polimerilor organici deschide noi perspective interesante. Ca o ilustrare menţionăm plastifierea sticlei fosfatice, care a condus la obţinerea unui elastomer (patent citat în [63]). Este probabil că sticlele elastice obţinute în unele laboratoare reprezintă de asemenea rezultatul unor astfel de utilizării a cunoştinţelor dintr-un domeniu într-altul.

Cele cîteva idei enu merate mai sus demonstrează convingător utilitatea dezvoltării cercetărilor în domeniul polimerilor anorganici vitroşi şi asigură posibilităţi interesante de valorificare rapidă a oricăror rezultate noi obţinute în această direcţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 4

Separarea microfazelor vitroase în sticlă

Primele indicii asupra existenţei unor microfaze distincte în sticlele silico-boro-sodice au apărut în 1926, cînd Turner şi Winks au constatat că în anumite condiţii se poate extrage din aceste sticle tot Na_2O prin tratare cu HCl. Pe această bază, Nordberg şi Hood au obţinut în 1934 sticla Vycor (date mai complete se găsesc în lucrarea [138]). În 1947 Moriya Taro [139] elaborează o teorie bine închegată, susţinînd ideea unei structuri micelare a sticlei şi interpretînd pe baza ei proprietăţile sticlelor, deşi nu existau încă dovezi experimentale directe. Începînd din 1952, Porai-Koşiţ [140], folosind difuzia razelor X la unghiuri mici, aduce primele date experimentale concrete, reuşind să măsoare dimensiunile microfazelor şi să urmărească variaţia lor în funcţie de tratamentele termice. În sfîrşit în 1956, Oberlies [141], utilizînd microscopul electronic, obţine primele fotografii ale unor microfaze vitroase, la început tot pe nişte sticle silico-boro-sodice.

Microscopia electronică a permis extinderea rapidă a cercetărilor privind separarea microfazelor vitroase. Dintre numeroasele studii publicate se detaşază prin amploare şi profunzime cele ale lui Averianov, realizate sub conducerea lui Porai-Koşiţ [142], [143], şi cele ale lui Vogel [144], [145].

Datele acumulate pînă în prezent au permis unor cercetători să încerce interpretarea teoretică a fenomenului, să imagineze mecanisme de separare a microfazelor şi să tindă către stabilirea influenţei microfazelor vitroase asupra proprietăţilor sticlelor.

4.1. Teoria termodinamică a fenomenului

Studierea echilibrelor termice fazale a condus la descoperirea în numeroase sisteme binare, ternare sau polinare a unor domenii de existenţă a două lichide nemiscibile. Din aceste motive, preocupările pentru înţelegerea cauzelor care determină scindarea unei faze omogene în două faze nemiscibile sînt mult mai vechi decît descoperirea fenomenului de separare a microfazelor vitroase.

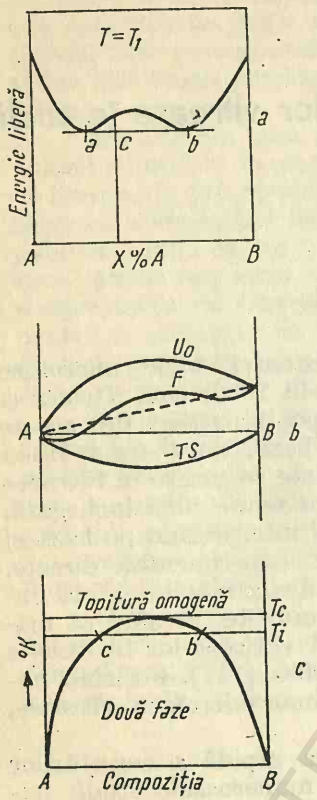


Fig. 81. — Variația energiei libere cu compoziția, într-un sistem binar (*a*) și modul cum rezultă o asemenea alură a curbei (*b*). Cupola de nemiscibilitate și temperatura de co-solvire (*c*) [26].

În principiu, un asemenea fenomen ar putea fi înțeles din punct de vedere termodinamic dacă s-ar cunoaște modul cum variază energia liberă a sistemului în funcție de compoziție și de temperatură. Din păcate, asemenea date experimentale lipsesc în prezent. Într-un mod general se poate totuși arăta [26] că, în cazul unui sistem binar teoretic A—B, o fază omogenă de compoziție $x\%$ A și $100-x\%$ B se va separa în două faze de compoziții diferite dacă energia liberă a sistemului cu două faze separate este mai mică decît cea a sistemului cu o singură fază omogenă. Variația energiei libere a unui astfel de sistem la temperatura T_1 este reprezentată în figura 81. Între compozițiile corespunzătoare punctelor *a* și *b* de pe curbă energia liberă a unei singure faze omogene este mai mare decît cea a amestecului celor două faze. Pentru compoziția *c*, energia liberă a amestecului celor două faze corespunde punctului respectiv de pe tangenta comună la cele două minime ale curbei energiei libere.

Factorii care contribuie la apariția unei asemenea variații a energiei libere au fost discutați de Cottrell pentru sisteme metalice. Discuția poate fi extinsă însă și la sistemele de oxizi. Relația clasică $F=U-TS$ poate fi scrisă în unele condiții simplificatoare sub forma

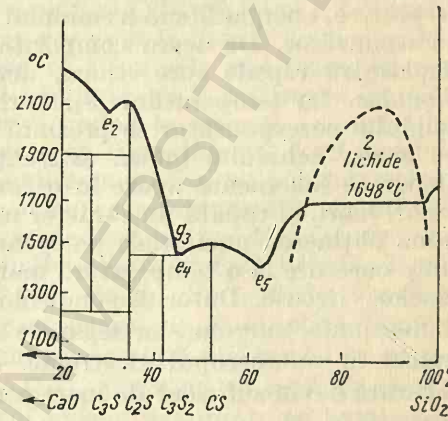
$$F = U_0 + K_{(T)} - NKT\,[c \ln c + (1-c)\ln(1-c)], \qquad (83)$$

în care F este energia liberă, U_0 energia internă la 0°K, $K_{(T)}$ o funcție numai de temperatură (și nu de compoziție), T temperatură în grade Kelvin, N numărul total de atomi, K constanta lui Boltzmann. Termenul $NK[c\ln c+(1-c)\ln(1-c)]$ este entropia de amestec pentru compoziția *c*. Curba care reprezintă contribuția acestui termen la energia liberă a sistemului este simetrică, cu un minim la $x = 50\%$ (fig. 81*b*). Pentru a obține pentru F o curbă de forma celei din figura 81*a*, este necesar ca U_0 să aibă alura din figura 81b, adică să fie mai mare pentru soluție decît pentru amestecul celor doi componenți puri. Forma curbei energiei libere variază cu temperatura. Cu cît temperatura crește, cu atît termenul $-TS$ devine mai important. Ca urmare, cele două minime de pe curba F se apropie

și, la o anumită temperatură T_c (fig. 81*c*), se confundă. Această temperatură este denumită critică sau temperatură de cosolvire. Deasupra acestei temperaturi, curba F are un singur minim și topitura este omogenă, monofazică.

În cazul sistemelor oxidice, domeniul de nemiscibilitate în fază lichidă este de obicei mult mai restrîns, aspectul obișnuit al diagramelor fiind asemănător cu cel din figura 82. Domeniul de compoziții în care

Fig. 82. — Domeniul nemiscibilității în fază lichidă într-un sistem binar [23].



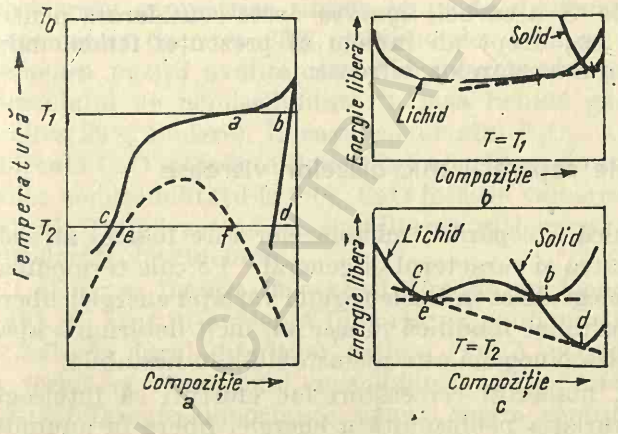


Fig. 83. — Sistem binar cu nemiscibilitate sub curba *liquidus* (*a*) și aspectul variației energiei libere la două temperaturi (*b* și *c*) [146].

apare nemiscibilitatea în fază lichidă este ocolit de obicei cînd se urmărește obținerea sticlei. Chiar dacă topirea se face deasupra temperaturii de cosolvire, la răcire nu se poate evita o separare puternică a celor două faze nemiscibile, ceea ce conduce la sticle neomogene și cu proprietăți necorespunzătoare. În principiu, separarea fazelor ar putea fi evitată numai printr-o răcire foarte rapidă, care nu este posibilă decît limitînd mult cantitatea de topitură.

În numeroase sisteme, nemiscibilitatea apare la temperaturi aflate sub curba *liquidus*, în prezența fazei solide. O asemenea situație este prezentată în figura 83 [146]. La temperatura T_1, curba energiei libere corespunzătoare lichidului are un minim foarte lărgit, indicînd tendința către apariția unui maxim la temperaturi mai joase. Apare de asemenea o curbă cu un minim corespunzător energiei libere a solidului de compoziție *b*, care la această temperatură este în echilibru cu lichidul de compoziție *a* (fig. 83 *b*). La scăderea temperaturii, datorită formei curbei respective, energia liberă a solidului scade mai repede decît cea a lichidului corespunzător. De aceea compoziția lichidului în echilibru cu solidul se deplasează repede spre stînga, determinînd forma aplatisată a curbei *liquidus*. La temperatura T_2, curbele energiilor libere ale lichidului și solidului corespunzător se prezintă ca în figura 83*c*. Apariția maximului pe curba lichidului indică existența posibilității separării a două faze. Deoarece fenomenul apare la o temperatură joasă cînd viscozitatea are valori mari, el capătă un caracter metastabil. O răcire rapidă poate determina obținerea unei sticle omogene, dar reîncălzirea ei și menținerea un timp oarecare la o temperatură mai ridicată declanșează separarea microfazelor vitroase. Datorită condițiilor specifice în care are loc fenomenul, dimensiunile microfazelor separate sînt de obicei foarte mici, fiind vizibile numai la microscopul electronic. La temperaturi ridicate, microfazele separate devin suficient de mari pentru ca uneori sticla să devină opalescentă.

Alura în formă de S a curbei *liquidus* este considerată pentru motivele discutate mai sus, drept un indiciu al prezenței fenomenului de separare metastabilă a microfazelor vitroase.

4.2. Cauzele separării microfazelor vitroase

Teoria termodinamică a separării microfazelor este foarte atrăgătoare prin logica, simplitatea și caracterul ei general. Pe cale termodinamică însă nu se poate înțelege de ce în unele regiuni variația energiei libere cu temperatura și compoziția se modifică în așa fel, încît determină apariția domeniilor în care faza omogenă este metastabilă sau nestabilă.

Din aceste motive, numeroși cercetători fac eforturi să înțeleagă cauzele care determină variația neobișnuită a energiei libere în anumite domenii de temperatură și de compoziție.

Una dintre primele sugestii a făcut-o Cottrell (1948), care s-a ocupat în mod special de termodinamica nemiscibilității în topiturile metalice [26]. El consideră că variația lui U_0 din relația (83) cu compoziția trebuie corelată cu energia relativă a legăturilor dintre perechile de atomii AA, BB și AB. Separarea apare atunci cînd energia legăturilor AB este mai mică decît cea a legăturilor dintre BB și AA.

O încercare interesantă, care a precedat chiar teoria termodinamică, se datorește lui Warren și Pincus (1940) (citați în [26] și [147]). Ei au pornit de la ideea că fiecare cation tinde să-și realizeze în topitură o „suită" proprie de atomi de oxigen. Într-o topitură silicatică, tendința spre nemiscibilitate este determinată de cationii modificatori, care tind să se înconjure de preferință cu atomi de oxigen cu sarcini parțiale negative, adică atomi de oxigen nepuntați. Într-o topitură omogenă acest lucru nu este posibil, iar vecinătatea atomilor de oxigen puntați cu valențele complet satisfăcute de atomii de siliciu este dezavantajoasă. Într-o zonă a topiturii mai bogată în atomi modificatori, aceștia vor avea la dispoziție mai mulți oxigeni nepuntați. Tendința de separare va fi cu atît mai mare, cu cît energia legăturii cationului cu oxigenul nepuntat va fi mai mare. În sistemele alcalino-teroase, cationii respectivi învinge în această competiție și astfel apar domeniile de nemiscibilitate în stare lichidă. Ionii alcalini cu o singură sarcină leagă mai slab oxigenii nepuntați și nu pot determina separarea topiturii în două faze. În mod concret se constată că, atunci cînd potențialul ionic Z/R este mai mare decît 1,40 (ex. Mg, Ca, Sr), în sistemul respectiv există o cupolă de nemiscibilitate în fază lichidă. Dacă Z/R este cuprins între 1,40 și circa 1,00 (ex. Ba, Li, Na), curba *liquidus* are forma de S, caracteristică sistemelor cu separare în stare solidă. Pentru valori sub 1,00 (ex : K, Rb, Cs), sistemul nu prezintă nici un fel de separare de faze. În cazul sistemului SiO_2—CaO, admițînd că ionii de calciu se îngrămădesc cîte doi în jurul fiecărui oxigen nepuntat, pe baza unor considerații geometrice simple se poate demonstra că numai pînă la o concentrație de circa 33% gravimetrice ionii de calciu pot beneficia de asemenea poziții avantajoase. Cifra corespunde satisfăcător cu lărgimea domeniului de nemiscibilitate în faza lichidă găsită experimental (pînă la circa 29% molare). În cazul sistemului B_2O_3—CaO, admițînd că fiecare moleculă CaO introdusă determină apariția a două grupe $[BO_4]$, se găsește limita nemiscibilității la 19% CaO față de valoarea de 23% găsită experimental. Ținînd seama de simplitatea raționamentelor, rezultatele pot fi considerate foarte bune.

Un pas înainte în aceeași direcție au făcut Levin și Block [148], [149]. Ei scot în evidență importanța configurației poliedrelor de oxigen formate în jurul diferiților cationi. Dacă poliedrele sînt asemănătoare ca formă și dimensiuni, miscibilitatea este perfectă. Dacă între poliedre există diferențe importante, atunci apare nemiscibilitatea. În mod concret, acești cercetători au propus două modele care încearcă să reprezinte modul de aranjare a cationilor pe lîngă elementele structurale formate de SiO_2 sau B_2O_3 (fig. 84 *a* și *b*). Aranjarea *b* este mai avantajoasă pentru cationi, deoarece, legîndu-se cu cîte doi atomi de oxigen din fiecare tetraedru, realizează coordinarea necesară cu un număr de două ori mai mic de tetraedre $[SiO_4]$ decît în cazul aranjării *a*, iar structura este mai compactă. Alegerea unuia sau altuia dintre cele două moduri de aranjare

depinde de tăria legăturii electrostatice a cationului cu oxigenul, care pentru această discuţie se exprimă prin raportul dintre sarcina cationului şi numărul de coordinare, adică Z/NC.

Adăugarea unui oxid modificator la SiO_2 determină ruperea unei punţi Si—O—Si. Sarcina negativă (—2) adusă de fiecare anion de oxigen se împarte în mod egal între cele două tetraedre $[SiO_4]$ pe care

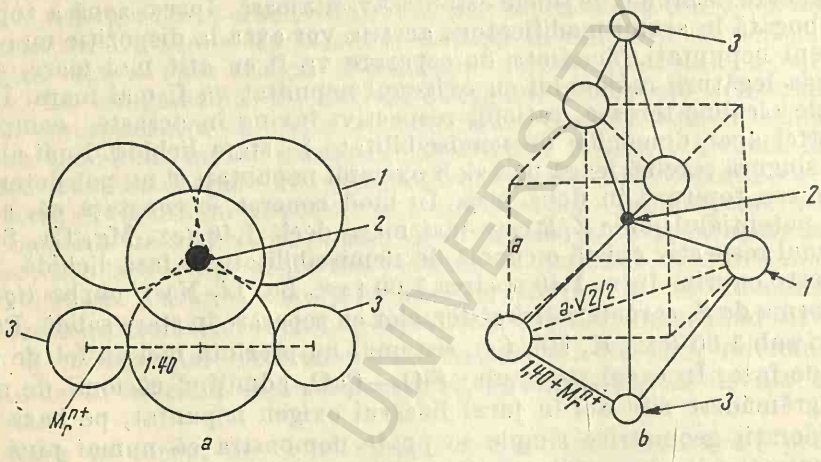


Fig. 84. — Schema celor două moduri *a* şi *b* de aranjare a cationilor pe lîngă elementele structurale formate de SiO_2 [148]. *1*—Oxigen; *2*—siliciu; *3*—cation modificator.

anionul nou introdus le desparte. Rezultă că fiecare dintre aceste două tetraedre va avea cîte o sarcină negativă în exces, care poate rămîne localizată pe un singur oxigen sau se poate distribui între cei patru oxigeni ai tetraedrului. În primul caz este favorizat aranjamentul *a*, cei doi cationi neutralizînd sarcina oxigenului nepuntat. În cel de-al doilea caz este puţin probabil ca sarcina negativă în exces să se împartă uniform între cei patru atomi de oxigen, deoarece unii sînt puntaţi, iar alţii nepuntaţi. Admiţînd totuşi, pentru simplificare, că sarcina negativă s-a împărţit egal, rezultă că pe fiecare oxigen excesul de sarcină va fi $-\frac{1}{4}$. Suma legăturilor electrostatice pe care le primeşte un asemenea atom de oxigen de la alţi atomi decît siliciul nu poate fi deci mai mare decît $+\frac{1}{4}$. Ca urmare, aranjamentul *b* este imposibil pentru cationii care au tăria legăturii electrostatice Z_c/NC mai mare decît $+\frac{1}{4}$ şi este accesibil şi preferat numai de cationii

cu legătura electrostatică mai slabă decît $+\frac{1}{4}$. Deşi în cazul sistemelor cu B_2O_3 analiza distribuirii sarcinilor este ceva mai complicată, se ajunge exact la aceeaşi concluzie. În felul acesta, cunoscînd tăria legăturilor electrostatice ale cationilor modificatori, se poate deduce aranjamentul corespunzător în structură.

Folosind modelele geometrice (fig. 84 *a* şi *b*) ale celor două aranjamente, posibile, s-au căutat dovezi care să confirme existenţa lor în realitate. În acest scop s-a comparat la început distanţa dintre cationi calculată pe baza modelelor cu cea calculată pe baza compoziţiei lichidului de la limita domeniului de nemiscibilitate. Pentru sistemele cu SiO_2, de exemplu, au fost utilizate formulele:

$$\begin{aligned} &\text{— pentru aranjamentul } a: D_c(a) = 2(1{,}40 + M_r^{n+}); \\ &\text{— pentru aranjamentul } b: D_c(b) = 1{,}87 - 2\sqrt{(1{,}40 + M_r^{n+})^2 - 1{,}75}, \end{aligned} \tag{84}$$

în care 1,40 este raza ionului O^{2-}, iar M_r^{n+} raza cationului modificator.

La calculul acestei distanţe pe baza compoziţiei de la limita domeniului de nemiscibilitate s-a considerat că distribuţia cationilor modificatori este uniformă în topitură:

$$D_c(\text{exp}) = \left(\frac{100\,M}{0{,}602\,\rho \cdot X}\right)^{1/3}, \tag{85}$$

în care M este greutatea moleculară a oxidului modificator, ρ densitatea topiturii la limita nemiscibilităţii, iar X conţinutul procentual (în greutate) al oxidului modificator în aceeaşi topitură.

S-a constatat că valoarea calculată pe baza datelor experimentale D_c (exp) corespunde foarte bine cu valoarea calculată pentru unul dintre aranjamente, permiţînd astfel alegerea modelului geometric potrivit pentru fiecare cation. Astfel, pentru K, Na, Li, Ba, Sr, corespunde aranjamentul *b*, iar pantru Ca şi Mg aranjamentul *a*.

Distanţele calculate teoretic au fost utilizate mai departe pentru calcularea limitei nemiscibilităţii. Cu ajutorul modelelor şi ale acestor distanţe s-a ajuns la volumul în care se află cei doi cationi modificatori şi de aici la concentraţia lor într-o structură corespunzătoare aranjamentului specific ionului respectiv. Valoarea rezultatelor obţinute poate fi apreciată comparînd concentraţia oxidului modificator la limita nemiscibilităţii, obţinută prin calcul cu cea determinată experimental. Astfel, pentru sistemul SiO_2—BaO, limita calculată este 13,9% molare şi cea experimentală 15,2% molare, iar pentru SiO_2—CaO 29,1 şi, respectiv, 28,2, iar pentru SiO_2—MgO 44,1 şi 40,1% molare.

Este evident că autorii citaţi mai înainte s-au apropiat mult de înţelegerea corectă a fenomenului. Li se impută totuşi faptul că modelele luate în consideraţie se referă la tetraedre izolate de [SiO_4], neţinînd seama că în realitate ele formează structuri polimere mai mult sau mai puţin complexe [147]. De asemenea calculele prezentate sînt legate de compoziţia lichidului la limita nemiscibilităţii şi nu pot fi extinse sub curba *liquidus* pentru estimarea domeniului de separare metastabilă a microfazelor vitroase.

Un nou mod de abordare a acestei probleme a fost prezentat de curînd de către Charles [150]. Pornind de la teoria termodinamică trecută în revistă mai înainte, el încearcă să desprindă factorii structurali care pot determina variaţia energiei libere în funcţie de compoziţie în aşa fel încît să apară nemiscibilitatea. Pe baza datelor nu prea numeroase existente în literatură, el urmăreşte variaţia entropiei de amestec, a căldurii de amestecare a căldurii parţial molare de dizolvare şi a volumelor de amestec în cîteva sisteme binare silico-alcaline, silico-alcalino-teroase şi cu oxizi ai unor metale tranziţionale. În cele ce urmează ne vom opri în special asupra concluziilor la care ajunge Charles în urma analizării căldurilor parţial molare de dizolvare şi a volumelor de amestec ale soluţiilor de silicaţi alcalini şi alcalino-teroşi.

Aşa cum s-a arătat mai sus în legătură cu problemele nemiscibilităţii, atenţia este focalizată în special asupra modului de legare a cationilor metalici cu atomii de oxigen nepuntaţi sau cu ionii de oxigen liberi. Aceasta se întîmplă datorită faptului că modificarea coordinării oxigenului în jurul acestor cationi este uşor de înţeles şi este însoţită de modificări energetice mari, precum şi din cauza faptului că, tetraedrele de [SiO_4] fiind elemente structurale de bază, se consideră că modificările energetice datorită rearanjării atomilor de oxigen puntaţi în jurul siliciului pot fi neglijate. În felul acesta există tendinţa să se presupună că la concentraţii mari de SiO_2 căldura de dizolvare este egală numai cu produsul dintre concentraţia oxidului metalic şi căldura sa parţial molară de dizolvare, iar căldura parţial molară de dizolvare a SiO_2 ar fi nulă.

Charles demonstrează că aceste consideraţii nu pot fi generalizate şi că în cazul silicaţilor alcalino-teroşi şi alcalini, la concentraţii mari de SiO_2, căldura parţial molară a SiO_2 este în mod apreciabil endotermică şi devine exotermică abia la concentraţii mari de oxid metalic. Se ajunge la concluzia că, de fapt, căldura parţial molară de dizolvare a SiO_2 este mărimea endotermică răspunzătoare pentru nemiscibilitatea în domeniul acid al soluţiilor oxizilor alcalini şi alcalino-teroşi cu silicea şi că trebuie căutate procesele la nivel atomic, legate de SiO_2, care pot explica variaţia căldurii parţial molare de dizolvare a acestuia.

Cînd la o soluţie de SiO_2 şi oxid alcalin sau alcalino-teros se adaugă un mol de SiO_2, sînt posibile două efecte.

1) Dacă conţinutul de oxid metalic este suficient de mare, concentraţia ionilor liberi de oxigen va fi apreciabilă şi atunci prin reacţia $O^0 + O^{2-} \rightarrow 2O^-$ o parte din atomii de oxigen puntaţi introduşi o dată cu SiO_2

vor fi transformaţi în oxigeni nepuntaţi, consumînd o mică parte din ionii liberi de oxigen. Reacţia este exotermică pentru cazul oxizilor metalelor din grupele 1 şi 2. 2) Restul de oxigeni puntaţi rămîn ca atare, dar vor trebui să-şi modifice configuraţia, adaptîndu-se la condiţiile din soluţie conform unei reacţii de forma O° din silicea pură → O° din soluţie, care implică o modificare a energiei libere. Cea mai probabilă modificare este cea a unghiurilor Si—O—Si. Micşorarea unghiului este un proces endotermic, iar pînă la un punct mărirea lui este un proces exotermic. Aşa cum s-a arătat în capitolul precedent, variaţia unghiului dintre legăturile punţii depinde de electronegativitatea cationului legat de oxigenul nepuntat. Această acţiune a cationilor este comparată cu o presiune exterioară care determină contracţia moleculei de silicat şi deci scăderea volumului parţial molar.

Adăugînd în continuare SiO_2 la o topitură iniţial bogată în oxid metalic, efectele termice se modifică. Într-un stadiu iniţial, cînd numeroşi oxigeni puntaţi se transformă în nepuntaţi, căldura degajată depăşeşte pe cea absorbită prin modificarea unghiurilor punţilor rămase. Ca urmare, căldura parţial molară de dizolvare a SiO_2 este exotermică. Într-o etapă mai avansată, cînd concentraţia ionilor de oxigen liberi este mai mică, se produce un echilibru între căldurile degajate şi absorbite de cele două fenomene. Atunci căldura parţial molară de dizolvare a silicei este nulă. În sfîrşit, cînd gradul de polimerizare al silicei creşte suficient, majoritatea oxigenilor puntaţi rămîn ca atare şi absorbţia de căldură pentru modificarea unghiurilor sub presiunea forţelor coulombiene exercitată de cationi devine predominantă. Efectul endotermic determinat de acest proces atinge un maxim şi apoi scade spre zero cînd se ajunge la SiO_2 pur. Poziţia maximului şi amplitudinea lui depind de intensitatea cîmpului electrostatic al cationului (respectiv electronegativitatea), care determină gradul de deformare al unghiurilor în polimerul de SiO_2. Cînd la creşterea conţinutului în SiO_2 căldura absorbită egalează sau depăşeşte creşterea contribuţiei entropiei de amestec la energia liberă a sistemului, atunci tinde să apară nemiscibilitatea.

După cum se poate remarca, acest mod de tratare a problemei conduce la ideea că nemiscibilitatea nu ar putea să apară dacă soluţiile de silicaţi nu ar avea o structură polimeră sau dacă legăturile din aceste structuri ar fi prea rigide.

Mai departe Charles precizează imaginea unor insule de reţea tridimensională din SiO_2 pur înconjurată de cationi metalici, care exercită asupra lor o presiune hidrostatică, determinînd reducerea volumului fragmentului respectiv de reţea. Interpretînd datele altor autori, se ajunge la estimarea modificării volumului parţial molar ca fiind de ordinul 0,2%. Rezultă deci că pentru a se realiza modificarea energiei interne necesară apariţiei nemiscibilităţii sînt suficiente deformări foarte mici ale volumelor polimerilor.

Aceste idei atrăgătoare şi verosimile nu au fost puse încă într-o formă cantitativă, aşa încît nu au putut fi confruntate direct cu datele experimentale.

O asemenea încercare, bazată însă pe raţionamente oarecum diferite, este prezentă totuşi în literatură, datorită lui Filipovici şi Dmitriev [151]. Ei pornesc de la reacţia care are loc la introducerea unei molecule Me_2O într-o topitură de SiO_2

$$\equiv Si-O-Si\equiv + Me-O-Me \rightarrow \equiv Si-O-Me + Me-O-Si\equiv \qquad (86)$$

Din punct de vedere energetic, această reacţie este favorizată în special de două procese. Legătura $Si-O_{np}$ este mai puternică decît legătura $Si-O_p$, creşterea energiei acestei legături depinzînd de electronegativitatea ionului metalic , aşa cum s-a arătat în capitolul precedent. Prin ruperea punţii Si—O—Si, cei doi atomi de siliciu au posibilitatea să se relaxeze, depărtîndu-se în oarecare măsură unul de altul. Ambele procese depind de intensitatea cîmpului electrostatic al ionului metalic. Cu cît acesta este mai intens, cu atît dizolvarea oxidului metalic în SiO_2 este mai puţin favorizată din punct de vedere energetic. Se poate remarca apropierea de procesele luate în consideraţie de Charles, descrise însă într-un alt mod.

Ţinînd seama că în structura SiO_2 cristalin (cristobalit) sau vitros inelele de cîte şase tetraedre lasă în interior goluri mari (peste 2 Å în diametru), ionul metalic va fi lipit de peretele unui astfel de gol, avînd ca vecini apropiaţi numai 1 —3 atomi de oxigen. Pe măsură ce concentraţia Me_2O în topitură creşte, datorită ruperii unui număr mai mare de punţi reţeaua de SiO_2 se fragmentează şi devine posibilă completarea sferei de coordinare a ionului metalic cu numărul necesar de atomi de oxigen, ajungîndu-se la starea cu energie potenţială minimă. În urma acestor fenomene se poate exprima aproximativ cîştigul în energie pentru un ion Me^+ dizolvat prin relaţia

$$u = K_{Me} \cdot e_{Me} \cdot e_O \left(\frac{1}{r_{Me} + r_O} - \frac{1}{r_{Me} + r_O + \Delta r} \right) - \alpha \Delta r = \\ = \left[K_{Me} \frac{e_{Me} \cdot e_O}{(r_{Me} + r_O)^2} - \alpha \right] \Delta r, \qquad (87)$$

în care K_{Me} reprezintă numărul de ioni O^{2-} care se apropie de ionul Me^+ parcurgînd în acest scop distanţa Δr; r_{Me}, r_O, e_{Me} şi e_O razele şi respectiv sarcinile efective ale ionilor de metal şi oxigen, iar $\alpha\Delta r$ lucrul forţelor care

acționează asupra oxigenului, opunîndu-se apropierii lui de ionul metalic. Mărimile α și Δr depind atît de natura ionului metalic, cît și de structura înconjurătoare. În general, u depinde și de numeroși alți factori incluși în mod implicit în termenul $\alpha\Delta r$.

Mai departe autorul își propune să calculeze entropia topiturii sau sticlei și energia liberă a sistemului, mulțumindu-se să ia în considerație însă numai acele părți ale acestor mărimi care exprimă dependența lor de compoziție și de temperatură. În fizica statistică, energia liberă se exprimă prin relația

$$F = -KT \ln Z \quad \text{iar} \quad Z = \sum_E e^{-\frac{E}{KT}} g(E), \tag{88}$$

în care Z este o sumă statistică, iar $g(E)$ ponderea statistică sau numărul de microstări cu aceeași energie E a sistemului. Dacă se consideră că ponderea cea mai mare o au stările cu o energie apropiată de o valoare medie E, atunci $Z \simeq e^{-\frac{E}{KT}} \sum_{E-\Delta\varepsilon}^{E+\Delta\varepsilon} g(E+\varepsilon)$, rezultînd

$$F \simeq E - TS; \quad S = K \ln g(E) \text{ iar } g(E) = \sum_{E-\Delta\varepsilon}^{E+\Delta\varepsilon} g(E+\varepsilon), \tag{89}$$

unde $g(E)$ reprezintă numărul de stări a căror energie nu se deosebește de E decît prin niște valori mici $\Delta\varepsilon$. Formula (89) oglindește caracterul aproximativ al calculului energiei interne de care s-a vorbit mai sus. Micile abateri de la energia medie E a microstărilor pot fi corelate, de exemplu, cu diferitele moduri de plasare ale oxigenilor nepuntați (respectiv a dipolilor $-O^- Me^+$) la vîrfurile tetraedrelor $[SiO_4]$. Dacă se notează prin N numărul de atomi de siliciu, iar cu xN numărul de atomi de metal monovalent din sticlă, atunci ponderea statistică a microstărilor sticlei va fi egală cu numărul de moduri de plasare a celor xN oxigeni nepuntați la cele $4N$ vîrfuri ale tetraedrelor de $[SiO_4]$, în așa fel încît energia E să rămînă practic aceeași. Trebuie deci excluse asemenea aranjări ale oxigenilor nepuntați care conduc la creșterea sensibilă a energiei sistemului. Se consideră în acest sens că trebuie excluse cazurile cînd oxigenii nepuntați ocupă două dintre vîrfurile unui tetraedru. După cum se știe, într-un asemensea caz apar forțe de respingere între electronii neparticipanți ai celor doi oxigeni nepuntați și dipolii $-O^-$ $-Me^+$, care conduc la creșterea energiei sistemului. Pentru domeniul în care se produce separarea microfazelor vitroase, cea mai probabilă situație pare ocuparea cîte unui singur vîrf al tetraedrelor de $[SiO_4]$ de către oxigenii

nepuntaţi. În aceste condiţii, ponderea statistică şi entropia pot fi exprimate prin relaţiile

$$g = C_{4N-3xN}^{xN} = \frac{(4N - 3xN)!}{(xN)!\,(4N-4xN)!}, \qquad (90)$$

$$S = KN\,[(4 - 3x)\ln(4 - 3x) - 4(1 - x)\ln 4(1 - x) - x\ln x\,],$$

în care s-a utilizat formula lui Stirling $\ln N! = N(\ln N - 1)$ şi la calculul C_n^m s-a ţinut seama că la introducerea fiecărui oxigen nepuntat numărul total de posibilităţi scade cu trei, din cauza condiţiei că la fiecare tetraedru nu se leagă decît un oxigen nepuntat.

După cum se ştie, în structura bisilicatului, în care tetraedrele cu un singur vîrf ocupat de atomi de oxigen nepuntaţi formează benzi încreţite, ionii metalici reuşesc să-şi satisfacă nevoile de coordinare, folosind ionii de oxigen de la două benzi paralele. Această structură se obţine pentru $x = 1$ (deci $xN = 1$), aşa încît, luînd în considerare numai concentraţia ionilor metalici, în această situaţie $E = 0$. La micşorarea concentraţiei ionilor metalici, E va tinde să crească. Pentru celălalt caz extrem, cînd $x \ll 1$, energia poate fi exprimată prin expresia $E = xNu$. În general, pentru $x < 1$ rezultă că vor exista tetraedre fără oxigeni nepuntaţi care determină apariţia unor punţi între benzile de bisilicat, rigidizînd structura şi făcînd din ce în ce mai dificilă coordinarea corectă a ionului metalic. Probabilitatea apariţiei unui asemenea ion defavorizat rezultă din probabilitatea generală x de apariţie a unui ion metalic în spaţiul respectiv, multiplicată cu probabilitatea $(1-x)^n$ ca în acea regiune să nu mai apară încă n ioni metalici, respectiv ca în locul lor să existe acelaşi număr de oxigeni puntaţi. Numărul unor astfel de ioni defavorizaţi este $xN(1 - x)^n$, şi atunci

$$E = xNu(1 - x)^n. \qquad (91)$$

Valoarea minimă a lui n ar trebui considerată $n = 2$, deoarece în această situaţie structura din jurul ionului dat capătă deja un caracter tridimensional, împiedicînd coordinarea lui corectă. De fapt n este parametrul variabil care poate fi ales în aşa fel încît să conducă la corespondenţa optimă cu datele experimentale.

În cazul unei sticle binare de compoziţia $y\mathrm{Me_2O}\,(1-y)\,\mathrm{SiO_2}$, folosind formula (90) pentru entropie, energia liberă se poate calcula astfel:

$$F = Nu\left\{x(1 - x)^n - \frac{KT}{u}[(4 - 3x)\ln(4 - 3x) - \right.$$
$$\left. - 4(1 - x)\ln 4(1 - x) - x\ln x]\right\}. \qquad (92)$$

BCU IAŞI - CENTRU VECHI - LIBRARY

Trecerea la compoziția molară a sticlei se face știind că $x = \frac{2y}{1-y}$.

Folosind relațiile deduse mai sus, Filipovici și Dmitriev au calculat variația energiei libere F, a energiei E și a entropiei S în funcție de x pentru $\frac{KT}{u} = 0{,}2$. Curbele obținute pentru $n = 1$ și $n = 2$ se prezintă în figura 85. Se constată că în ambele cazuri curbele care reprezintă va-

Fig. 85. — Variația mărimilor F, E și S într-un sistem binar, dedusă prin calcul [151].

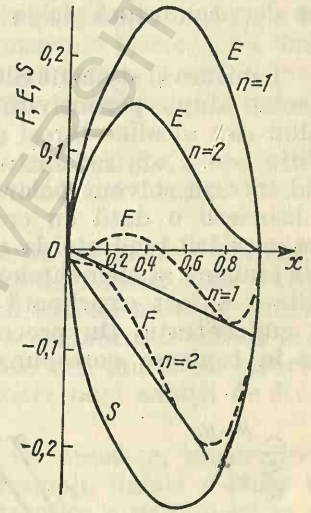
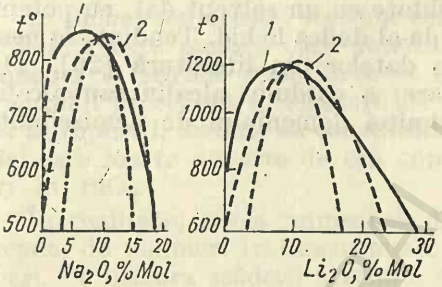


Fig. 86. — Compararea limitelor domeniului de separare a microfazelor vitroase experimentale (1) cu cele calculate (2) în sistemele Li_2O-SiO_2 și Na_2O-SiO_2 [151].



riația energiei libere F au alura caracteristică existenței separării fazelor. Folosind datele corespunzătoare ionilor de Li și Na, $n = 2$ și variind temperatura T, au putut fi obținute prin calcul curbele care limitează domeniul de separare a microfazelor vitroase în sistemele Li_2O-SiO_2 și Na_2O-SiO_2. Din relația $\frac{d^2F}{dx^2} = 0$ și variind temperatura, au fost obținute curbele spinodale *. Curbele calculate teoretic sînt comparate cu cele experimentale în figura 86. Corespondența poate fi considerată foarte satisfăcătoare. Rezultate mai puțin mulțumitoare se obțin pentru sistemele alcalino-teroase. În orice caz devine evident faptul că o bună parte din factorii care intervin în procesul separării microfazelor au fost selecționați corect și pentru viitor se pune problema doar a aprofundării interacțiunii lor și eventual a luării în considerație a unor noi factori omiși în prezent.

* Semnificația lor va fi discutată în secțiunea 4.3.

O încercare interesantă de calculare pe baze teoretice a domeniului de separare a microfazelor vitroase în sistemul $BaO—Li_2O—SiO_2$ a făcut şi Charles [152]. Deşi premisele par corecte din punct de vedere teoretic, rezultatele nu au putut fi comparate cu realitatea din cauza lipsei datelor experimentale pentru acest sistem.

Considerăm util să menţionăm în continuare şi posibilitatea abordării problemei separării fazelor prin prisma teoriei soluţiilor. După cum se ştie [153], la amestecarea a două lichide se poate constata o abatere pozitivă de la legea lui Raoult, care este cu atît mai mare, cu cît diferenţa dintre polarităţile lichidelor este mai mare. O asemenea abatere suficient de pronunţată de la idealitate poate justifica apariţia nemiscibilităţii.

Topitura şi sticla de SiO_2 sînt considerate în general nepolare ($\varepsilon=3,8$). Judecînd după permitivităţile dielectrice, sticlele cu conţinut de oxizi alcalini sau alcalino-teroşi au o polaritate simţitor mai mare (bisilicatul de litiu are $\varepsilon>8$, iar metasilicatul de litiu are $\varepsilon>10$). Dizolvarea unui lichid într-un solvent polar este avantajată de o intensificare a procesului disocierii o dată cu creşterea polarităţii solventului. De aici apare ideea corelării tendinţei la nemiscibilitate cu un solvent dat, cu potenţialul de ionizare al elementelor din cel de-al doilea lichid. Tendinţa la nemiscibilitate a fost exprimată pe baza datelor din literatură [26], [147] prin concentraţia (în procente molare) a oxidului alcalin sau alcalino-teros în topitura corespunzătoare limitei domeniului de nemiscibilitate

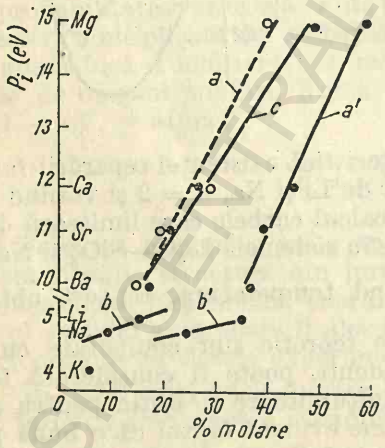


Fig. 87. — Corelaţia între potenţialul de ionizare a diferiţilor cationi şi limita de nemiscibilitate a sistemelor binare respective cu SiO_2 şi B_2O_3.

(la nivelul curbei *liquidus*) sau în microfaza vitroasă corespunzătoare punctului de pe curba nemiscibilităţii, aflat la o temperatură egală cu 0,5 T_c. Diagrama din figura 87 indică într-adevăr o proporţionalitate directă între potenţialul de ionizare şi limita nemiscibilităţii. Atît în cazul metalelor alcaline, cît şi al celor alcalino-teroase, o dată cu creşterea po-

tenţialului de ionizare creşte lărgimea domeniului nemiscibilităţii în fazele lichidă (dreptele *a* şi *b*) şi solidă (dreptele *a'* şi *b'*). Panta dreptelor *b* şi *b'* corespunzătoare metalelor alcaline indică în cazul acestora o influenţă mult mai mare a potenţialului de ionizare decît în cazul metalelor alcalino-teroase. Schimbarea solventului (SiO_2 dreapta *a* şi B_2O_3 dreapta *c*) influenţează lărgimea domeniului de nemiscibilitate, părînd să indice o polaritate mai mică a B_2O_3, deşi ε are aceeaşi valoare ca şi în cazul SiO_2. Este interesant de remarcat că, dacă s-ar încerca reprezentarea în continuarea dreptei ionilor monovalenţi a punctului corespunzător H^+ cu potenţialul de ionizare de 13,59 eV, s-ar ajunge la ideea unei nemiscibilităţi totale a acizilor silicici cu SiO_2. O indicaţie că o asemenea concluzie poate conţine un sîmbure de adevăr o constituie lucrarea lui Kreidl şi Maklad [154], care constată că prezenţa unor urme de apă în sticlă (0,122% gravimetrice) determină intensificarea sensibilă a procesului de separare a microfazelor vitroase.

Aceste idei, adăugate la cele prezentate mai înainte, pot contribui la încadrarea mai exactă a fenomenului tratat în cunoştinţele generale disponibile în prezent.

În încheierea acestei secţiuni este necesar să încercăm o estimare a modului în care factorii care determină separarea microfazelor vitroase acţionează în sticlele reale. În acest scop, reamintindu-ne cele discutate în capitolul precedent în legătură cu realizarea echilibrului chimic structural în topituri, trebuie să constatăm că de cele mai multe ori structura sticlei este foarte departe de cea corespunzătoare unei soluţii de diverşi oxizi în SiO_2.

În realitate, sticla reprezintă de obicei un amestec, uneori foarte eterogen, de polimeri tridimensionali, bidimensionali, liniari şi chiar monomeri. Pe măsura scăderii nivelului energiei termice a sistemului se manifestă din ce în ce mai puternic tendinţa de satisfacere a legăturilor nesaturate prin creşterea gradului de polimerizare. În felul acesta, dispersarea elementelor structurale prezente scade, gruparea lor tinzînd să realizeze coordinarea optimă a cationilor şi scăderea nivelului energiei libere. În asemenea condiţii, existenţa unor molecule individuale „cosolvite" devine mai puţin probabilă şi se fac simţite proprietăţile specifice compuşilor chimici existenţi, determinate de particularităţile legăturilor chimice respective. Una dintre proprietăţile care intervin în primul rînd în bilanţul energetic al sistemului este energia superficială [137]. Ca urmare, existenţa în sistem a unor compuşi chimici cu proprietăţi diferite (de la SiO_2 aproape pur pînă la ortosilicat) reprezintă o cauză suficientă pentru apariţia fenomenului de separare a microfazelor. Blocurile tridimensionale de SiO_2, agăţîndu-se întîmplător prin legăturile libere şi fiind mai puţin afectate de energia termică, elimină dintre ele moleculele mai mici, mult mai mobile, de orto-, meta- şi bisilicat. În felul acesta se poate considera că, într-o sticlă cu structură îndepărtată de echilibrul chimic-structural corespunzător compoziţiei respective, separarea microfazelor este înlesnită şi de eterogenitatea elementelor structurale prezente, iar

aspectul ei la microscopul electronic este influențat simțitor. Una dintre puținele lucrări care aduc date în sprijinul afirmației de mai sus este cea a lui Rindore [118]. Studiind o sticlă de compoziția bisilicatului de litiu și de potasiu, el a constatat că după primele etape ale topirii microfazele separate aveau un aspect neregulat, cu forme și dimensiuni variate. După un timp de topire mai îndelungat, microfazele aveau forme rotunjite și dimensiuni mai apropiate.

Se pare că starea de echilibru chimic-structural a sticlelor studiate, din punctul de vedere al separării microfazelor vitroase, nu a stat în mod deosebit în atenția cercetătorilor. Este posibil ca în felul acesta să se explice o parte din nepotrivirile dintre deducțiile teoretice și datele experimentale existente în prezent.

4.3. Mecanismul și cinetica separării microfazelor vitroase

Ideile prezentate în secțiunea 4.1 au permis lui Cohn și Charles [146] să ajungă la o concepție asupra mecanismului separării microfazelor vitroase, care în prezent este cea mai cunoscută și mai discutată. Ei pornesc de la luarea în considerație a condițiilor necesare ca o fază să fie stabilă față de fluctuațiile infinitezimale. Aceste fluctuații pot avea două efecte: apariția unei porțiuni infinitezimale dintr-o nouă fază mai stabilă și fluctuația infinitezimală a compoziției sau densității. Dacă tensiunea interfacială este pozitivă, atunci faza este metastabilă față de fluctuațiile infinitezimale și este necesară o fluctuație finită pentru a o face nestabilă. O asemenea fluctuație finită a compoziției reprezintă un nucleu.

Una dintre condițiile necesare pentru ca o fază să fie stabilă sau metastabilă față de fluctuațiile infinitezimale ale compoziției este ca variațiile corespunzătoare ale potențialului chimic să fie pozitive sau cel mult nule. Variația nulă a potențialului chimic la fluctuațiile compoziției reprezintă o situație particulară care corespunde limitei dintre domeniul de stabilitate sau metastabilitate și domeniul în care faza este nestabilă față de fluctuațiile infinitezimale ale compoziției [155]. O asemenea situație se întîlnește pentru fiecare compoziție la o singură temperatură, luînd astfel naștere o curbă în interiorul domeniului de separare a microfazelor, numită spinodală. Forma și poziția curbei spinodale în interiorul domeniului de separare a microfazelor vitroase pot fi urmărite în figura 88.

În figura 88 (sus) se prezintă forma curbei energiei libere la temperatura T, aflată în domeniul separării microfazelor vitroase. Se constată că, pe curba corespunzătoare temperaturii T, între minimele a și b mai există punctele de inflexiune c și d, care indică modificări în modul de variație a energiei libere în funcție de compoziție $\left(\frac{d^2F}{dc^2}\right)$. În regiunile

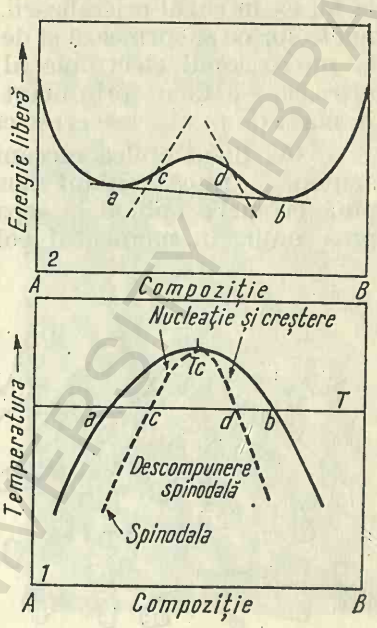


Fig. 88. — Poziția curbei spinodale în interiorul domeniului de separare a microfazelor vitroase (*1*) și variația energiei libere la temperatura T (*2*) [146].

cuprinse între $a - c$ și $d - b$, fluctuații mici de compoziție conduc la creșterea energiei libere, pe cînd în domeniul cuprins între c și d fluctuațiile determină scăderea energiei libere a sistemului. Se deduce că, atîta timp cît topitura se află între curba care limitează domeniul de separare a microfazelor vitroase și curba spinodală, ea este într-o stare metastabilă, fluctuațiile infinitezimale de compoziție determinate de agitația termică, neputînd provoca separarea ei în două faze. Numai fluctuațiile finite, care conduc la apariția unor nuclee ale unei noi faze, pot declanșa separarea. În zona din interiorul curbei spinodale, fluctuațiile infinitezimale ale compoziției, tinzînd să reducă energia liberă a sistemului, declanșează separarea spontană a topiturii în două faze distincte [146].

În felul acesta se diferențiază două mecanisme de separare a microfazelor vitroase. Primul mecanism acționează între curba care delimitează domeniul de separare a microfazelor vitroase și curba spinodală. Faza omogenă fiind metastabilă față de fluctuațiile infinitezimale de compoziție, este nevoie să apară fluctuații suficient de mari ca să se formeze un nucleu. Procesul de nucleație decurge la fel ca în cazul cristalizării. Imediat sub curba de separare a fazelor, nucleația necesită o energie care scade rapid ca $\frac{1}{(\Delta T)^2}$, ΔT fiind gradul de subrăcire față de temperatura la care începe domeniul de separare a fazelor. Prezența nucleatorilor micșorează energia necesară formării noii suprafețe, cu atît mai mult cu cît noua fază are față de ei o capacitate de umectare mai mare (unghi de contact mai mic). Un astfel de nucleu are forma unei picături de fază nouă, care apare în interiorul celei vechi. Dacă, scăzînd temperatura, topitura monofazică s-a apropiat de curba spinodală, faza nou formată începe să se asemene ca formă cu o fluctuație de compoziție. Energia de formare a nucleului devine nulă pe curba spinodală.

Se consideră că nucleația celei de-a doua faze poate începe datorită fluctuațiilor termice chiar și atunci cînd energia necesară formării nucleului este de ordinul a 50 KT. Deci în timpul răcirii ea poate avea loc în intervalul de temperatură dintre curba de separare a fazelor și curba spinodală. Mai departe nucleele cresc prin difuzie, cinetica descriindu-se

la fel ca în cazul cristalizării. Viteza separării fazelor depinde de numărul nucleelor ce se formează şi de modul cum acestea sînt distribuite. Aspectul la microscopul electronic al unei sticle în care separarea microfazelor vitroase s-a făcut prin acest mecanism este cel al unor sfere distribuite în masa de bază, care cresc cu timpul şi eventual se pot uni.

Cel de-al doilea mecanism acţionează în domeniul aflat sub curba spinodală. Dacă lichidul monofazic a fost răcit suficient de repede încît pînă la curba spinodală separarea fazelor prin nucleaţie nu a progresat prea mult, în momentul coborîrii sub spinodală creşterea microfazelor

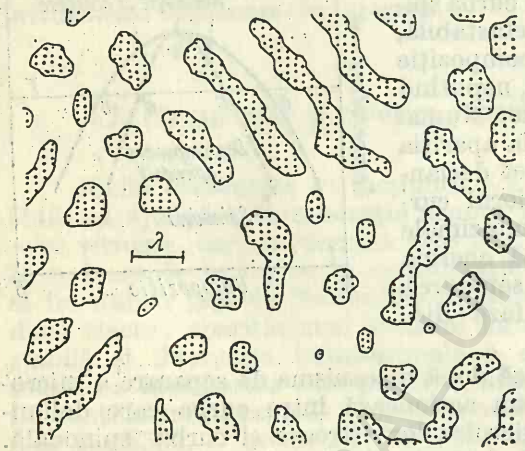


Fig. 89. — Aspectul unei secţiuni printr-o topitură aflată în domeniul separării spinodale, determinat prin calcul [146].

încetează şi ele devin nişte centre de la care se propagă variaţii sinusoidale ale compoziţiei. Majoritatea masei topiturii omogene începe să formeze nişte unde staţionare de compoziţie, care la început cresc numai în amplitudine. Aspectul unei secţiuni printr-o topitură care se separă în acest mod, determinat printr-un calcul teoretic, este prezentat în figura 89. El se aseamănă în mod pregnant cu multe dintre fotografiile la microscopul electronic ale sticlelor în care s-a produs separarea microfazelor vitroase. Cele două faze separate sînt complet întrepătrunse, fiecare fază fiind puternic interconectată. Chiar dacă geometria acestei structuri bifazice rămîne mult timp neschimbată, compoziţia celor două faze se modifică cu timpul.

Cinetica procesului poate fi tratată în două ipoteze. În cazul cînd topitura monofazică a fost răcită rapid la o temperatură subspinodală şi apoi temperatura se menţine constantă, lungimea de undă a fluctuaţiilor de compoziţie este dată de relaţia

$$\lambda = 4\pi(-KV_m/\delta^2F/\delta c^2)^{1/2} = 4\pi\ (KV_m/\delta^2S/\delta c^2)^{1/2}.(\Delta' T_s)^{1/2} \qquad (93)$$

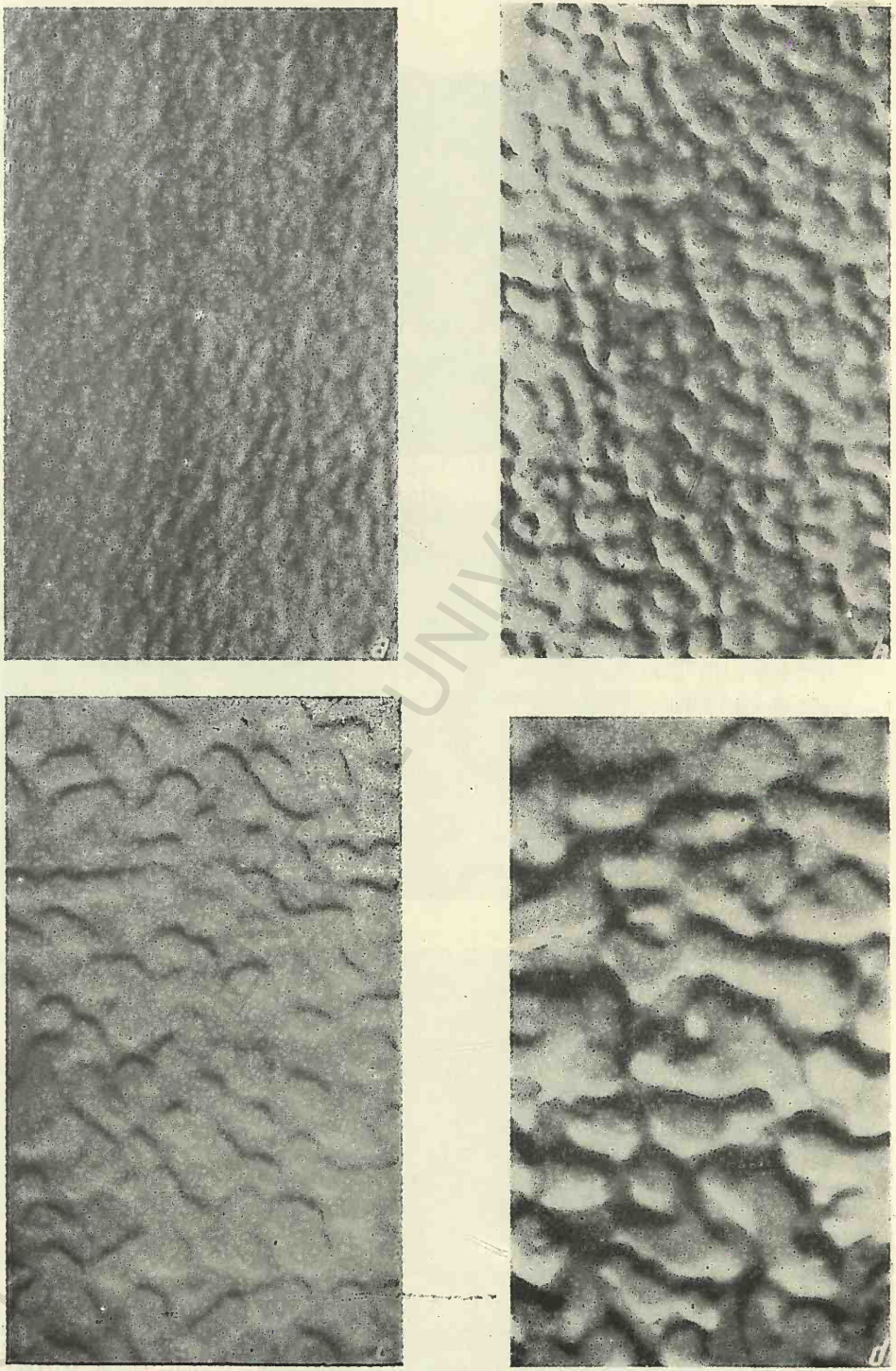


Fig. 90. — Fotografiile la microscopul electronic ale unei sticle silico-litice (cu 62,7 % bisilicat) : *a* — răcită rapid din topitură ; *b* — după o tratare termică de 30 min la 645°C ; *c* — după 60 min la 645°C ; *d* — după 120 min la 645°C [164].

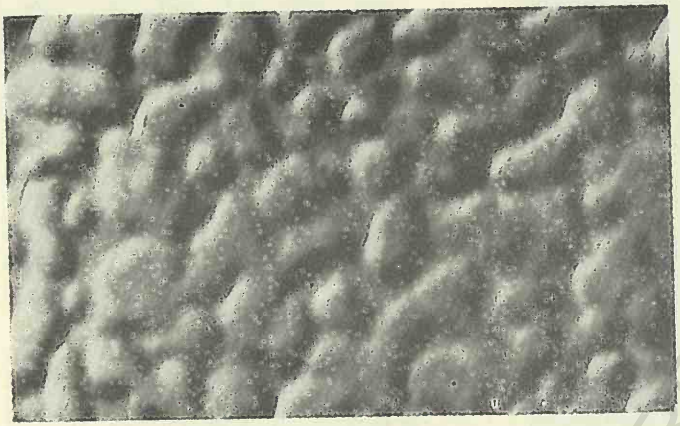
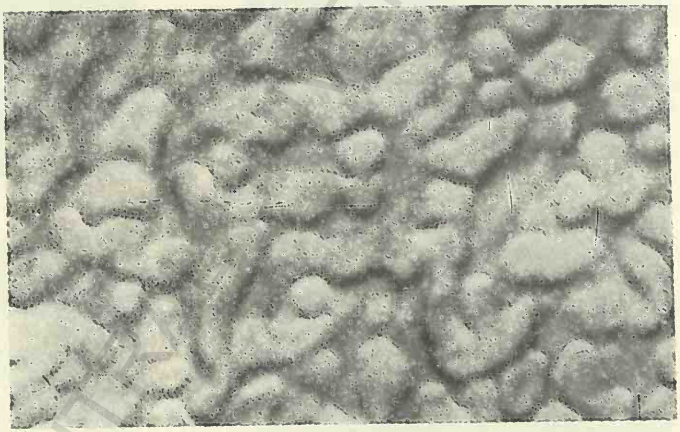
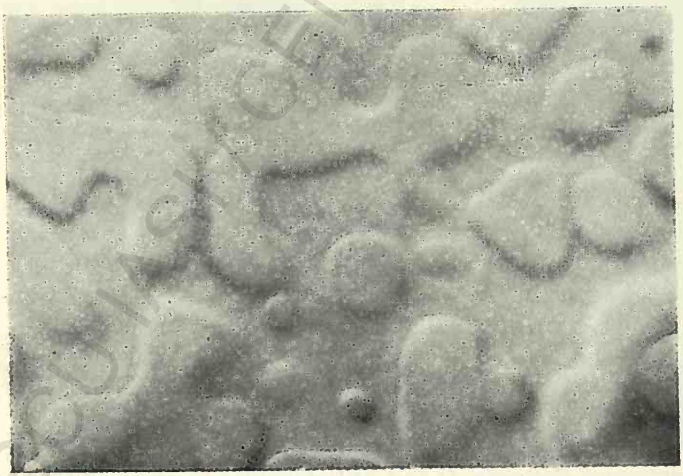


Fig. 91. — Fotografii la microscopul electronic ilustrînd variația microfazelor în funcție de timp și temperatură

a) — probă recoaptă la 480°C;



b — probă încălzită cu 10°/min pînă la 645°C;



c — probă încălzită cu 10°/min pînă la 805°C (mărire 39000 X)[158].

BCU/UBB CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care V_m este volumul molar, S entropia molară, $\Delta' T_s$ diferența de temperatură față de spinodală, iar K un coeficient care este o măsură a creșterii energiei libere a sistemului datorată prezenței gradientului de compoziție. Valoarea λ variază între infinit la temperatura corespunzătoare punctului de pe spinodală și 30—100 Å la o valoare a lui $\Delta' T_s$ de ordinul a 10% din temperatura cosolvirii.

Amplitudinea modulațiilor crește la început exponențial cu o constantă de timp τ, care este invers proporțională cu $(\Delta' T_s)^2$ și cu mobilitatea difuzională. Ca exemplu de ordin de mărime, în literatură se dă $\tau = 10^{-13}/D$, D având valori de ordinul 10^{-13} până la 10^{-15} cm²/s. De multe ori τ este mai mic decît o secundă, iar în topiturile foarte fluide poate fi de ordinul microsecundelor [146], [156]. Fotografiile la microscopul electronic, prezentate în figura 90 [164], pot servi pentru ilustrarea unui asemenea proces izoterm. Proba de sticlă silico-litică (cu 62,7% $Li_20{,}2SiO_2$, calculat pe baza compoziției) răcită rapid din topitură pune în evidență cu deosebită claritate fluctuațiile de compoziție. Pe măsură ce crește durata menținerii sticlei la 645°C, amplitudinea modulațiilor crește sensibil, structura căpătînd un aspect mai grosier.

În cazul mai frecvent cînd răcirea topiturii este continuă, apare ca mai interesantă de studiat problema evitării separării microfazelor printr-o răcire rapidă. Trebuie să se ia în considerație în acest caz valoarea minimă a lui τ. Se consideră că aceasta din urmă este dată de raportul θ/q, în care q este viteza de răcire, iar θ o valoare particulară a lui $\Delta' T_s$, pentru care $\frac{\theta}{T} \approx \frac{2RT}{Q}$, în care Q este energia de activare a difuziei;

$$\frac{\theta}{q} = \frac{\lambda^2 V_m^2}{8 \pi D \theta}, \tag{94}$$

de unde rezultă că separarea va fi oprită cînd viteza de răcire q va îndeplini condiția

$$q > \frac{8\pi^2 D \theta^2}{\lambda^2 V_m^2}. \tag{95}$$

Pentru aceasta este necesar ca D să aibă valori foarte mici. Pentru $D \sim 10^{-15}$ cm²/s, viteza de răcire este de circa 1°/s, iar pentru $D \sim 10^{-12}$ cm²/s este necesară o viteză de răcire de (10^3)°/s, practic imposibil de realizat [146]. D are valori suficient de mari pentru a face posibilă evitarea separării microfazelor numai dacă spinodala se află la temperaturi apropiate de T_g.

La viteze de răcire mai mici, separarea microfazelor nu poate fi evitată. Dacă viteza de răcire este cu circa un ordin de mărime mai mică decît cea necesară pentru evitarea separării, microfazele apar în apropierea temperaturii $\Delta' T_s = \theta$, iar λ este independentă de viteza de răcire. Amplitudinea modulației compoziției depinde însă de q.

Cînd viteza de răcire este suficient de mică, λ devine invers proporțional cu q și microfazele prezintă o structură puternic interconectată. După un oarecare timp de răcire, separarea este completă și poate începe o aglomerare care conduce la o structură mai grosieră, iar interconectivitatea scade.

De altfel, așa cum rezultă din relația (95), efectul vitezei de răcire depinde în mod esențial de mărimea lui D. În funcție de spectrul valorilor acestor două mărimi, sistemele în care este posibilă separarea fazelor prezintă la microscopul electronic aspecte foarte variate. Separarea poate fi atît de grosieră, încît să apară stratificări, se pot obține sticle opalescente, pot rezulta separări fine, nedetectabile prin difuzia luminii, de asemenea sticle cu o singură fază, dar cu o amplitudine mare a fluctuațiilor de compoziție și, în sfîrșit, sticle cu fluctuații de compoziție asemănătoare cu cele obișnuite în sisteme monofazice.

Cele de mai sus trebuie completate cu demonstrația făcută de Holler [157] că poate apărea coalescența și prin alt mecanism decît separarea spinodală. În funcție de fracțiunea de volum ocupată de microfazele separate, ele se pot uni în momentul cînd se ating, dînd naștere astfel la o structură interconectată. Un alt exemplu de variație complexă a dimensiunilor microfazelor în funcție de timp și temperatură, însă la încălzire și nu la răcire ca în cazurile discutate mai sus, se prezintă în figura 91. O sticlă silico-litică prezintă la microscopul electronic, după răcire și recoacere la 480°C, aspectul din fotografia *a*. În timpul încălzirii probei cu o viteză de circa 10°C pe minut, microfazele se dezvoltă, prezentînd după răcirea bruscă de la 645 și 805°C aspectele din fotografiile *b* și *c* [158]. Dezvoltarea impetuoasă a microfazelor pare să se producă direct proporțional cu pătratul diferenței de temperatură (ΔT^2) față de proba inițială, paralel cu scăderea viscozității și cu creșterea difuziei cu temperatura. Se pare că modul de separare a microfazelor în funcție de viteza de încălzire este mai puțin studiat în literatură, deși în practica industrială se creează frecvent situații cînd un astfel de proces se poate desfășura.

Complexitatea fenomenelor prezentate sumar mai sus face destul de dificilă identificarea mecanismului de separare a microfazelor pe baza fotografiilor la microscopul electronic, în ciuda faptului că pe această cale se obțin datele experimentale cele mai complete și mai sigure.

Așa cum rezultă din cele arătate mai înainte, procesul de nucleație a microfazelor vitroase este greu de studiat, din cauză că domeniul în care acționează acest mecanism de separare este încă insuficient delimitat și, pentru o compoziție dată, este în general destul de îngust. Una dintre puținele lucrări în care procesul de nucleație a fost surprins practic

nealterat de alte fenomene a fost publicată de Ohlberg şi colab. [159]. Lucrînd cu o sticlă complexă ($22CaO.14Al_2O_3.10B_2O_3.54SiO_2$) greu cristalizabilă şi în care procesul de separare decurge lent, ei au reuşit să urmărească variaţia timpului de nucleaţie cu temperatura. Rezultatele sînt prezentate în figura 92. Pentru compoziţia aleasă, limita domeniului de separare a microfazelor vitroase este la 878°C. Punctele de pe diagramă corespund timpului minim necesar pentru a se obţine o nucleaţie detectabilă la temperatura respectivă. Determinarea punctelor s-a

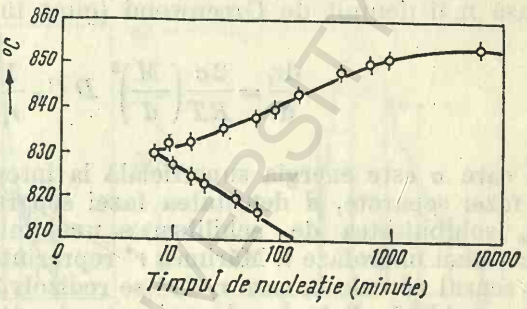


Fig. 92. — Variaţia timpului de nucleaţie a microfazelor vitroase în funcţie de temperatură în cazul unei sticle de compoziţia $22CaO.14Al_2O_3.10B_2O_3.54SiO_2$ [159].

făcut în mod diferit pentru ramura superioară a curbei faţă de ramura inferioară. Pentru ramura superioară, proba a fost menţinută 25 min deasupra temperaturii-limită pentru a înlătura orice urmă de microfaze separate anterior. Apoi a fost adusă la temperatura aleasă şi păstrată un timp bine determinat pentru a avea loc nucleaţia şi apoi a fost încălzită timp de 15 min la o temperatură mai ridicată (865°C) pentru a accelera creşterea nucleelor. Nucleaţia a fost considerată detectabilă dacă a produs o difuzie vizibilă a unui fascicul puternic de lumină. Pentru ramura inferioară, o probă omogenă (de la o temperatură mai mare decît 878°C) a fost răcită brusc la temperatura camerei, apoi tratată termic la 800°C (sub domeniul în care s-a studiat nucleaţia) pentru a atinge o structură de echilibru mai apropiată de cea corespunzătoare domeniului studiat şi apoi la temperatura la care s-a urmărit nucleaţia. Se constată că viteza de nucleaţie atinge o valoare maximă la 830°C, iar curba are o alură asemănătoare în general cu cea corspunzătoare variaţiei vitezei de nucleaţie cu temperatura în cazul cristalizării.

Autorii au putut stabili că procesul de nucleaţie a microfazelor vitroase este difuzional. Fotografiile la microscopul electronic obişnuit şi la unul stereoscopic au arătat că, în urma corodării cu acizi, sferele de SiO_2 observabile sînt înconjurate de o depresiune inelară. O asemenea depresiune se poate forma numai în cazul cînd, datorită migrării SiO_2 către microfază, regiunea înconjurătoare rămîne mai săracă în silice şi deci mai uşor solubilă în acizi.

Procesul de creştere a microfazelor a fost studiat în mult mai multe lucrări. Ele au pus în evidenţă cîteva aspecte interesante.

Astfel, Zarzycki şi Naudin [160] consideră că după nucleaţie se pot deosebi două stadii de dezvoltare a microfazelor vitroase. În primul stadiu, nucleele formate datorită fluctuaţiilor de concentraţie cresc. În al doilea stadiu, care începe cînd microfazele au atins dimensiuni apreciabile, iar gradul de suprasaturare al restului masei a scăzut mult, se produce coalescenţa microfazelor. Efectul acestui proces este reducerea suprafeţei totale a fazei dispersate. Viteza de modificare a razei unei microfaze oarecare i poate fi exprimată prin relaţia dedusă independent de Lifshitz-Slyosov şi Wagner (citaţi în [160]), dezvoltînd relaţia dedusă mai demult de Greenwood (citat în [161]):

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{2\sigma}{RT}\left(\frac{M}{d}\right)^2 D\, C_\infty \frac{1}{r_i}\left[\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i}\right], \qquad (96)$$

în care σ este energia superficială la interfaţă, M greutatea moleculară a fazei separate, d densitatea fazei separate, D coeficientul de difuzie, C_∞ solubilitatea de echilibru a unei microfaze cu raza infinită şi r_i raza unei microfaze i. Mărimea r^* reprezintă o rază critică a microfazelor, în sensul că cele la care $r_i < r^*$ se redizolvă, iar cele la care $r_i > r^*$ cresc. Se consideră că, în cazul unui proces controlat de difuzia în volum, r^* este egal cu raza medie $\bar{r}$ a microfazelor şi că, indiferent de distribuţia iniţială a microfazelor după raze, funcţia de distribuţie (96) tinde asimptotic către o funcţie universală $f(z)$, în care $z = r/r^*$. Rezultatele experimentale obţinute pe baza unor fotografii la microscopul electronic a unei sticle conţinînd 2 % PbO şi restul B_2O_3 (fig. 93) par să indice că forma

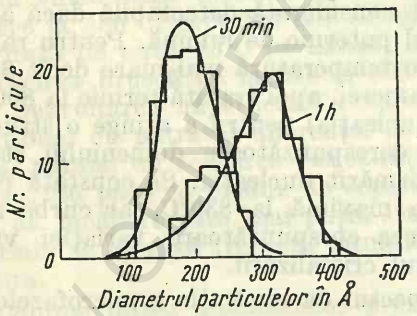


Fig. 93. —Distribuţia microfazelor după dimensiuni în funcţie de timp [160].

funcţiei de distribuţie variază cu timpul. O distribuţie corespunzătoare ecuaţiei $L-S-W$ se obţine după o oră de tratament termic la 410°C. Durate mai mici de tratare (30 min) dau curbe de distribuţie mai simetrice, de tip maxwellian.

O analiză mai meticuloasă a distribuţiei microfazelor separate după diametre pe baza fotografierii replicelor la microscopul electronic a fost efectuată de McCurrie şi Douglas [161]. Considerînd microfazele de formă

sferică, este evident că planul spărturii ce se examinează la microscopul electronic le intersectează la întîmplare, aşa încît, chiar dacă ele vor fi de dimensiuni egale, secţiunile observate vor avea diametre diferite în funcţie de distanţa la care se află centrul sferelor faţă de planul de observaţie. Ţinînd seama că de fapt diametrele microfazelor nu sînt egale, rezultă că deducerea numărului de sfere cu anumite diametre pe baza diametrelor aparente ale secţiunilor de pe microfotografie nu este deloc o problemă simplă. Autorii au utilizat în acest scop o tehnică de calcul

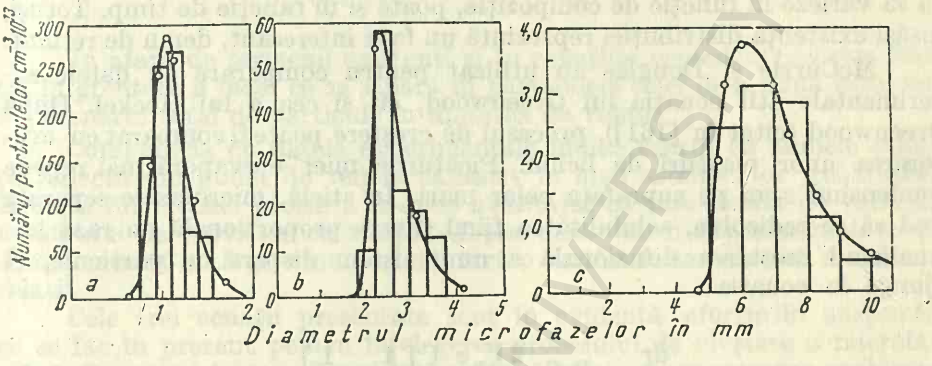


Fig. 94. — Distribuţia microfazelor după dimensiuni conform rezultatelor lui McCurrie şi Douglas [161].

pusă la punct de Schwartz în 1934 (lucrarea este citată în [160]). În principiu, după ce diametrele măsurate sînt grupate în n clase de dimensiuni, în aşa fel încît intervalul dintre clase să fie egal cu diametrul maxim observat împărţit la n, se găseşte pentru fiecare clasă un factor de multiplicare cu ajutorul căruia din numărul de secţiuni din fiecare clasă să se obţină numărul probabil de microfaze cu diametrul corespunzător clasei. Folosind factorii de multiplicare tabelaţi de Schwartz, autorii de mai sus au calculat o distribuţie a microfazelor după diametre, care pare mai apropiată de realitate. În figura 94 se prezintă aspectul curbelor care arată distribuţia microfazelor într-o sticlă de compoziţia $1K_2O.26Li_2O.73SiO_2$ (%molare) în urma unor tratamente cu durate diferite la 590°C. Autorii trag concluzia că este vorba de o distribuţie logaritmică normală. Folosind o tehnică experimentală mai perfecţionată, şi anume probe de sticlă subţiate prin corodare chimică şi fotografiate stereoscopic direct prin transparenţă la microscopul electronic, James şi McMillan [162] au putut să determine distribuţia reală a microfazelor pe căi mai directe. Una dintre metode se bazează pe faptul că perechea de fotografii stereoscopice, privită printr-un dispozitiv adecvat, dă o imagine tridimensională care permite estimarea grosimii filmului de sticlă. Deoarece proba de sticlă este privită prin transparenţă, sînt vizibile toate microfazele

din grosimea probei (cu un contrast mai mare sau mai mic, după cum sînt plasate în relief pe suprafaţă sau în interiorul masei de sticlă), aşa încît, numărînd microfazele pe unitatea de suprafaţă, se poate găsi imediat numărul lor în unitatea de volum. Comparînd rezultatele obţinute cu reprezentarea ecuaţiei lui Wagner, s-a constatat, că şi în celelalte lucrări discutate mai sus, numai o corespondenţă aproximativă, care poate fi considerată totuşi satisfăcătoare în primă aproximaţie.

Puţinele date existente pînă în prezent nu permit încă să se stabilească cu siguranţă legea de distribuţie a microfazelor. Este posibil ca ea să varieze în funcţie de compoziţie, poate şi în funcţie de timp. Totuşi, însăşi existenţa distribuţiei reprezintă un fapt interesant, demn de reţinut.

McCurrie şi Douglas au utilizat pentru comparare cu datele experimentale atît ecuaţia lui Greenwood, cît şi cea a lui Heckel. După Greenwood (citat în [161]), procesul de creştere poate fi comparat cu evaporarea unor picături de lichid. Picăturile mici se evaporă mai repede condensînd apoi pe suprafaţa celor mari. În sticlă, microfazele separate tind să se redizolve, solubilitatea fiind invers proporţională cu raza lor. Analizînd creşterea difuzională a unui sistem dispers de particule, el ajunge la ecuaţia

$$\frac{dr}{dt} = D\,C_\infty \frac{2V_m\sigma}{RT\,d}\frac{1}{r}\left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r}\right], \qquad (97)$$

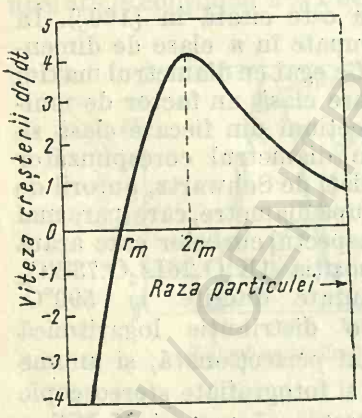


Fig. 95. — Reprezentarea grafică a ecuaţiei lui Greenwood [161].

în care r este raza particulei a cărei creştere este urmărită, V_m este volumul molar, r_m media aritmetică a dimensiunilor particulelor, iar celelalte mărimi au aceeaşi semnificaţie ca în relaţia (96). Reprezentarea grafică a ecuaţiei lui Greenwood este dată în figura 95. Vitezele negative sînt interpretate ca indicînd micşorarea microfazelor respective. Se constată că microfazele cu razele egale cu raza medie nu se modifică (au viteza de creştere nulă), iar cele cu raza de două ori mai mare decît cea medie au viteza de creştere maximă. În ansamblu rezultă o creştere a razei medii şi o scădere a numărului de particule în unitatea de volum. Experimental s-a obţinut o curbă foarte asemănătoare.

Heckel (citat în [161]) analizează creşterea particulelor în alt mod. Se ia în consideraţie o anumită particulă înconjurată de $j-1$ particule vecine şi apoi se însumează efectele acestora asupra creşterii sau micşorării particulei considerate. Se analizează

pe rînd toate cele n clase de dimensiuni, aşa încît dr_i/dt rezultă ca o funcţie de r_i. Se obţine în final relaţia

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{D}{8\nu d}\left(\frac{4\pi N_T}{3}\right)^{1/3}\left[\frac{1}{r_i^2}\sum_{j=1}^{i} r_j^2\,\Delta C_{ij} + \sum_{j=i+1}^{n}\Delta C_{ij}\right], \tag{98}$$

în care

$$C_{ij} = C_\infty\left[e^{\frac{2\sigma V_m}{RTr_i}} - e^{\frac{2\sigma V_m}{RTr_j}}\right].$$

În afară de termenii existenţi şi în ecuaţiile precedente, ν este fracţia în greutate a fazei ce se separă în particulele celei de-a doua faze, iar N_T numărul total de particule în unitatea de volum.

Comparaţia cu datele experimentale indică faptul că ambele ecuaţii reflectă din punct de vedere calitativ în mod satisfăcător realitatea. Ecuaţia lui Heckel prezintă în plus avantajul că ţine seama de variaţia numărului de particule cu timpul. Lipsa unor valori experimentale concrete pentru C_∞, D şi σ nu permite încă o verificare cantitativă a acestor relaţii.

Cele trei ecuaţii prezentate scot în evidenţă eforturile susţinute ce se fac în prezent pentru înţelegerea procesului de creştere a microfazelor vitroase şi faptul că mai trebuie încă rezolvate numeroase probleme teoretice şi experimentale.

Caracterul difuzional al procesului de creştere, luat în considerare în toate ecuaţiile de mai sus, a fost demonstrat prin urmărirea variaţiei razei medii a microfazelor în funcţie de timp.

O metodă interesantă de calcul al razei medii pe baza măsurătorilor efectuate pe fotografiile replicelor la microscopul electronic a fost elaborată de Fullman în 1953 (citat în [161]). În acest scop se numără întîi particulele de pe unitatea de suprafaţă de microfotografie (N_A), măsurîndu-se diametrele aparente, şi apoi se împart în n grupe în aşa fel, încît intervalele dintre clasele de dimensiuni să fie egale cu diametrul particulei celei mai mari împărţit la n. Raza medie a particulelor se obţine din relaţia

$$\bar{r} = \frac{\pi}{4\bar{m}}, \tag{99}$$

unde

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} N_{Ai}\bar{m}_i}{\sum_{i=1}^{i=n} N_{Ai}}, \quad \text{iar} \quad \bar{m}_i = \frac{\pi}{4r_i}.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aceste relații, r_i este valoarea superioară a razei în clasa de dimensiuni i, iar N_{A_i} este numărul de particule pe unitatea de suprafață, cuprinse în clasa de dimensiuni i. Dacă, de exemplu, $n=10$, iar raza celei mai mari particule este r, clasele de dimensiuni vor fi r, $0{,}9r$, $0{,}8r$,...,$0{,}1r$. Notînd razele respective cu r_1, r_2, r_3 și așa mai departe, N_{A_1} va reprezenta numărul de particule pe unitatea de suprafață cu razele cuprinse între r_1 și r_2.

Calculînd în felul acesta raza medie, McCurrie și Douglas [161] au demonstrat că ea variază direct proporțional cu $1/t^3$. La concluzii asemănătoare au ajuns și alți cercetători [157], [163], [164]. Caracterul dependenței de timp a razei medii, menționat mai sus, este considerat o dovadă concludentă a caracterului difuzional de volum al procesului de creștere.

Așa cum s-a menționat mai înainte, numărul de particule în unitatea de volum scade cu timpul, conform unei relații de forma $N_T(t) = \frac{N_T(0)}{t}$. Reprezentînd datele experimentale în coordonate $\log N_T$ și $\log t$, se obține cu o precizie satisfăcătoare o dreaptă cu panta negativă [161].

Atît creșterea diametrului mediu cu timpul ($t^{1/3}$), cît și scăderea numărului de microfaze (cu t^{-1}) sînt interpretate ca fiind efectul tendinței sistemului de a reduce la minimum energia la interfața celor două faze separate. Ca etapă finală poate fi luată în considerare separarea totală a celor două faze sub forma a două straturi cu suprafață de contact minimă.

Una dintre seriile de fotografii la microscopul electronic obținute prin transparență de James și McMillan [162] și reproduse în figura 96 ilustrează în mod sugestiv atît creșterea diametrului microfazelor (care se măsoară direct prin transparență) și scăderea concentrației lor cu timpul, cît și tendința de interconectare, care duce la apariția unor forme mai complicate.

Merită să amintim și aici, ca o complicație în plus în studierea procesului de dezvoltare a microfazelor, influența neașteptat de mare a urmelor de apă conținute în sticlă. Așa cum arată Kreidl și Maklad [154], o diferență în conținutul de apă din sticla studiată de la 0,038% în greutate la 0,122% determină separarea, în același interval de timp și la aceeași temperatură, a unor microfaze aproape de două ori mai mari.

Așa cum s-a menționat în treacăt mai înainte, variația temperaturii determină, pe lîngă modificarea dimensiunilor microfazelor, și schimbarea compoziției celor două faze separate. Acest fenomen se produce conform unor reguli studiate mai demult în legătură cu nemiscibilitatea lichidelor [23], [153]. În principiu, modificarea compoziției celor două faze separate într-un sistem binar poate fi discutată cu ajutorul figurii 97. Domeniul de separare a microfazelor vitroase în sistemul Na_2O-SiO_2 a fost reprodus după lucrarea [165]. Dacă urmărim comportarea compo-

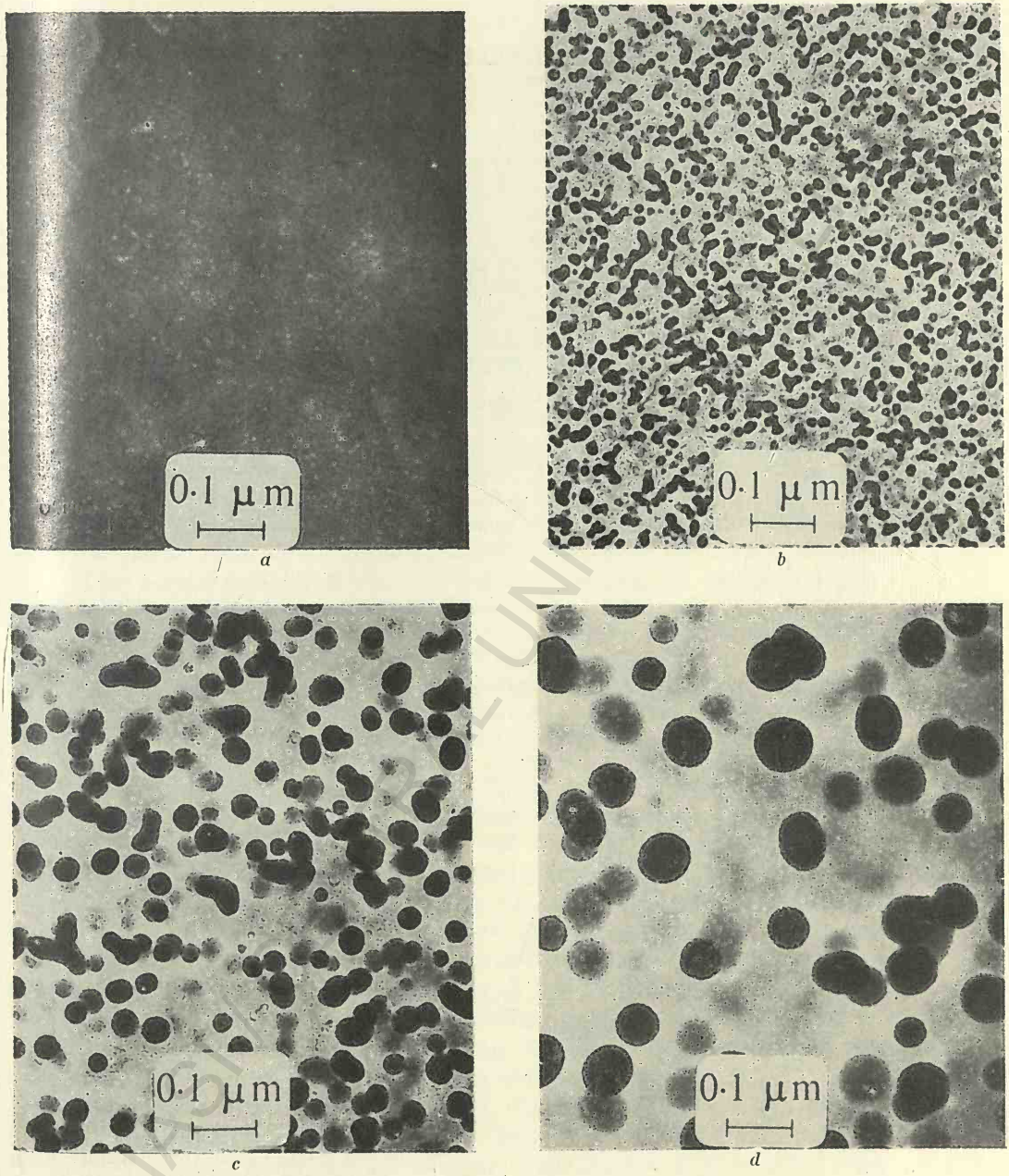


Fig. 96. — Fotografii la microscopul electronic obținute prin transparență — *a b c d* [162], ilustrînd evoluția microfazelor în timp.

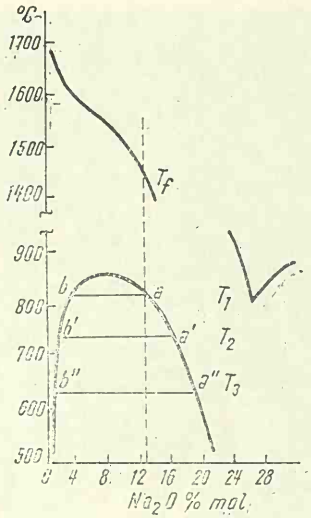


Fig. 97. — Modificarea compoziției microfazelor discutată cu ajutorul sistemului de echilibru termic.

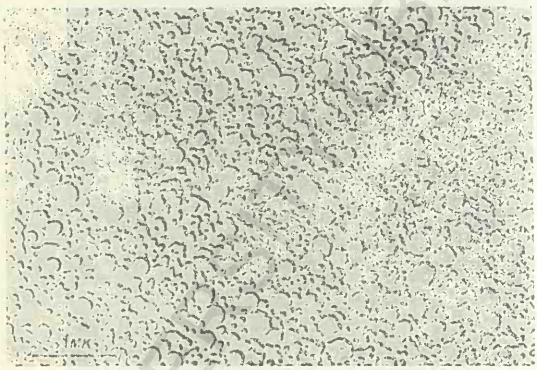


Fig. 98. — Aspectul unei probe în care s-a produs o separare secundară a microfazelor [165].

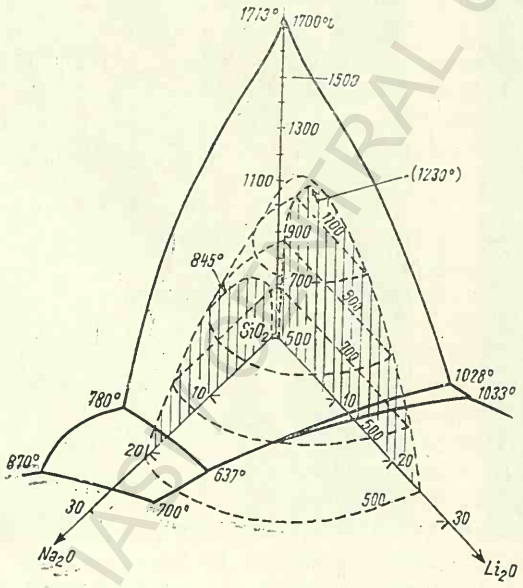


Fig. 99. — Domeniul de separare a microfazelor în sistemul ternar $Li_2O—Na_2O—SiO_2$ [166].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ziţiei X în funcţie de temperatură, presupunînd că la început este în stare topită, prin răcire sub T_f ajunge la un moment dat să intersecteze limita domeniului de separare a microfazelor vitroase la temperatura T_1. În acest moment, considerînd că răcirea este suficient de lentă pentru a se realiza mereu condiţiile de echilibru, începe să se producă separarea microfazelor vitroase şi, în principiu, alături de faza de compoziţie, a, apare o a doua fază de compoziţie, b. Pe măsură ce temperatura scade la T_2, T_3 şi aşa mai departe, compoziţia fazei a se va modifica, devenind a', a'' şi aşa mai departe. În mod asemănător, compoziţia b se va modifica, devenind b', b'' etc. Mărimea modificărilor de compoziţie depinde de forma ramurilor curbei care delimitează domeniul de separare a microfazelor. Se poate deduce din figura 97 că microfazele de tip a îşi modifică mai mult compoziţia decît microfazele de tip b. Cantitativ, cele două microfaze separate din compoziţia X pot fi determinate prin cunoscuta regulă a pîrghiei [23]. Ţinînd seama de domeniul de temperaturi în care are loc procesul de separare a microfazelor vitroase, este evident că numai rareori sînt realizate condiţiile de echilibru. De cele mai multe ori, compoziţia microfazelor separate printr-o tratare izotermă sau printr-o răcire controlată nu-şi pot modifica compoziţia la scăderea temperaturii decît în parte sau chiar de loc, datorită scăderii intensităţii difuziei.

Din aceste motive, devine posibil un fenomen de separare secundară şi chiar terţiară a unor microfaze în interiorul celor separate iniţial. Asemenea fenomene sînt descrise în lucrarea lui Porai-Koşiţ şi Averiahov [165], care trec în revistă şi alte studii în acest sens. Dacă ne imaginăm, spre exemplu, că proba de compoziţie X (fig. 97) a fost tratată termic un timp suficient la temperatura T_2, putem considera că microfazele separate au compoziţiile corespunzătoare punctelor a' şi b' de la extremităţile conodei. Efectuînd acum un al doilea tratament termic la temperatura T_3, diagrama din figura 97 indică faptul că microfazele de compoziţie a' vor deveni suprasaturate în SiO_2. Rezultă că din microfazele de tip a se va separa o nouă serie de microfaze secundare. Aspectul la microscopul electronic al unei sticle în care faza mai bogată în alcalii a separat o nouă cantitate de fază mai acidă datorită unui nou tratament termic este exemplificat prin fotografia din figura 98. Alături de microfazele de mari dimensiuni formate la 777°C (sticlă silico-sodică cu 12,5% molare Na_2O), după două ore de tratament apar microfaze mult mai mici, separate după alte două ore de menţinere la 668°C.

Într-un sistem ternar, domeniul în care se separă microfazele vitroase formează un volum cum este, de exemplu, cel estimat de Charles [166] pentru sistemul $Li_2O-Na_2O-SiO_2$ (fig. 99). Planele izoterme se pot proiecta pe triunghiul de bază, rezultînd nişte curbe binodale ca cele prezentate de Galahov şi Alexeeva pentru sistemele ternare $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ şi $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ (fig. 100) [167]. În aceste diagrame, punctele marcate prin K reprezintă punctele critice, unde se produce cosolvirea. În principiu, pe fiecare plan izoterm compoziţiile microfazelor separate

sînt situate la capetele conodelor. Poziţia conodelor pe secţiunea prin domeniul de separare a microfazelor vitroase corespunzătoare temperaturii de 700°C, în sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, este dată, după lucrarea [167], în figura 101. Curba punctată care uneşte punctele K_1-K şi K_2 reprezintă proiecţia „crestei" domeniului tridimensional al separării microfazelor. Dreptele din interiorul secţiunilor izoterme reprezintă cîteva conode.

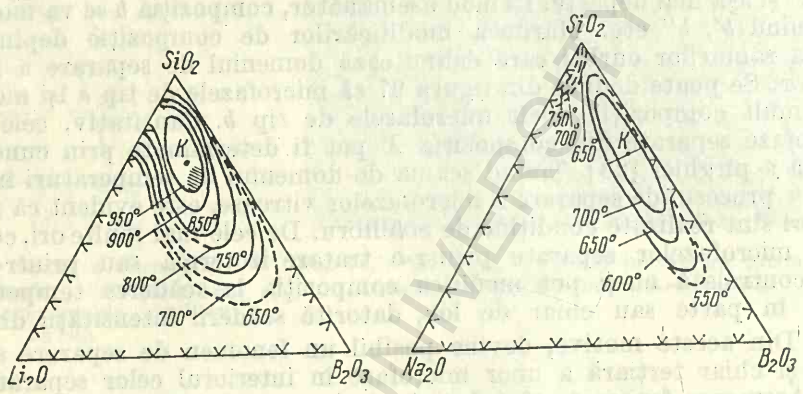


Fig. 100.— Planele izoterme de separare a microfazelor în sistemele $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ şi $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ [167].

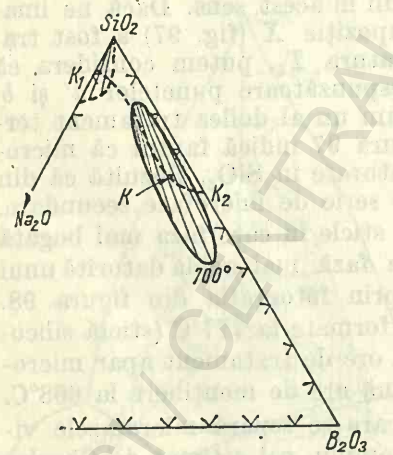


Fig. 101. — Poziţia conodelor pe planul izoterm de 700°C în sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ [167].

Deşi literatura de specialitate se îmbogăţeşte mereu cu studii asupra separării microfazelor vitroase, diagramele de echilibru cu delimitarea domeniilor de separare a microfazelor şi mai ales curbele binodale şi poziţia conodelor în sistemele ternare sînt încă rare şi nesigure, atît pentru motivele arătate la sfîrşitul secţiunii 4.2, cît şi datorită dificultăţilor deo-

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sebite întîmpinate. Astfel, determinarea poziţiei conodelor în sistemele ternare, spre exemplu, ar necesita analiza chimică a fazelor separate. În prezent, acest lucru se poate realiza fie prin dizolvarea selectivă a microfazelor, fie uneori prin folosirea microsondei electronice. În ambele

Fig. 102. — Delimitarea domeniului de separare a microfazelor în sistemul Li_2O-SiO_2, după lucrarea [166] (linia plină)şi [169] (linia întreruptă).

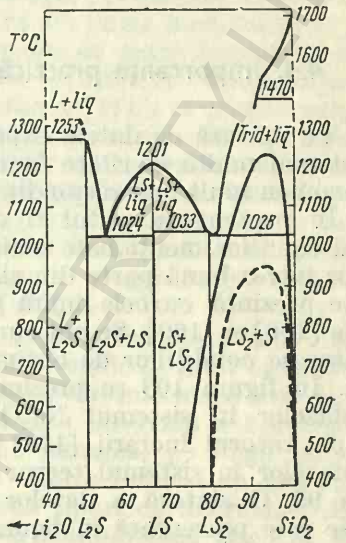
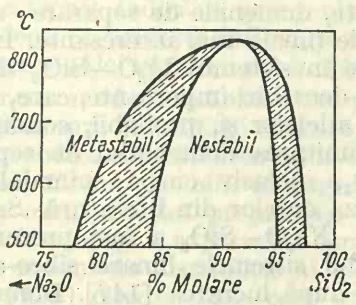


Fig. 103. — Domeniul de separare a microfazelor şi curba spinodală în sistemul Na_2O-SiO_2 [170].



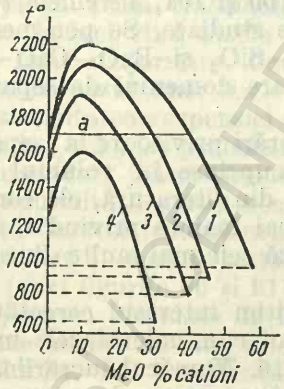


Fig. 104. — Domeniul de separare a microfazelor în sistemele silico-alcalino-teroase: *1* — SiO_2 — MgO; *2* — SiO_2 — CaO; *3* — SiO_2 — SrO; *4* — SiO_2 — BaO; *a* — linia *liquidus* pentru sistemele *1—3* [147].

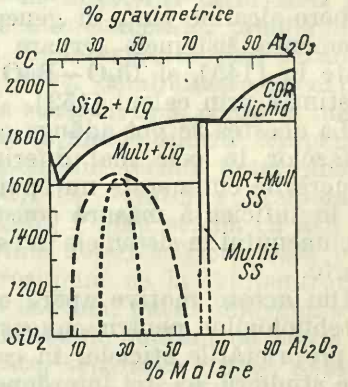


Fig. 105. — Separarea microfazelor în sistemul $Al_2O_3-SiO_2$ [171].

cazuri apar limitări, cum ar fi selectivitatea insuficientă a solvenţilor sau diametrul prea mare al fasciculului de electroni faţă de dimensiunea microfazelor, aşa încît precizia determinărilor, atunci cînd ele sînt posibile, are de suferit. Se semnalează şi o încercare de separare a microfazelor în vederea analizei, prin centrifugare la temperatură înaltă [168].

4.4. Importanţa practică a separării microfazelor vitroase

Pe măsură ce datele experimentale se înmulţesc, iese în evidenţă cu tot mai multă claritate faptul că separarea microfazelor vitroase este un fenomen mult mai răspîndit decît s-a bănuit în trecut.

În prezent au putut fi delimitate într-o primă aproximaţie, datorată cauzelor menţionate mai înainte, domeniile de separare a microfazelor într-o bună parte din sistemele binare mai interesante. În figura 102 se prezintă curbele-limită trasate în sistemul Li_2O-SiO_2 după lucrările [166] şi [169]. Se pot constata deosebiri importante, care, evident, se datoresc condiţiilor de obţinere a sticlelor şi, probabil, condiţiilor de lucru. În figura 103 se prezintă delimitarea domeniului de separare a microfazelor în sistemul Na_2O-SiO_2, inclusiv curba spinodală, realizată de autorul lucrării [170] pe baza datelor din literatură. Separarea microfazelor în sistemul ternar $Li_2O-Na_2O-SiO_2$ a fost prezentată în figura 99. O sinteză a datelor privind sistemele binare silico-alcalinoteroase este prezentată în figura 104 după lucrarea [147]. Domeniul de separare în sistemul $Al_2O_3-SiO_2$ este prezentat în figura 105 după lucrarea [171]. Aşa cum s-a arătat în figurile 100 şi 101, sistemele ternare silico-boro-alcaline sînt, în general, mai bine studiate. Se pot menţiona de asemenea sistemele ternare $BaO-B_2O_3-SiO_2$ şi $BaO-CaO-SiO_2$, studiate în [145], şi $Li_2O-BaO-SiO_2$, în care domeniul de separare a fost estimat prin calcul [152].

La acestea se pot adăuga cele 39 de lucrări privitoare la separarea microfazelor în cele mai diferite sisteme, cuprinse în volumul [172]. Deşi lucrările enumerate nu epuizează datele din literatură, ele confirmă totuşi în suficientă măsură constatarea de mai înainte privind răspîndirea fenomenului în sistemele în care se plasează cele mai multe din sticlele obişnuite.

Din aceste motive apare ca foarte legitim interesul cercetătorilor şi al tehnologilor pentru cunoaşterea modului cum microfazele influenţează proprietăţile sticlelor în care se dezvoltă. Numărul lucrărilor consacrate studierii acestei interdependenţe este în creştere, dar nu se poate încă afirma că datele acumulate sînt concludente.

Astfel este de aşteptat ca existenţa microfazelor, cu compoziţii chimice sensibil diferite, avînd, de exemplu, coeficienţi de dilatare termică diferiţi, să influenţeze în mare măsură concentraţia microfisurilor superficiale, care, după cum se ştie, determină direct rezistenţa mecanică a sticlelor [173]. Cu cît diferenţa dintre coeficienţii de dilatare termică ai

microfazelor ce se separă este mai mare, cu atît este mai probabilă apariţia unor tensiuni interne puternice şi a unui număr mai mare de microfisuri la răcire. Dacă ne gîndim că în multe sticle unele microfaze au compoziţia bioxidului de siliciu aproape pur, iar altele se apropie de compoziţia bisilicatului, atunci este evident că sînt întrunite condiţiile menţionate mai sus. Corelînd datele privind variaţia rezistenţei mecanice cu temperatura de topire, prezentate în figura 68 după lucrarea [120], cu fotografiile la microscopul electronic ale sticlei de geam respective realizate după răcirea rapidă a probelor topite la diferite temperaturi (şi durate), prezentate în figura 106 după lucrarea [174], se poate completa explicaţia dată în capitolul precedent, luînd în consideraţie şi microfazele. Fotografiile indică foarte clar scăderea concentraţiei microfazelor o dată cu creşterea temperaturii şi a durateo topirii. La 1600°C, cînd proba respectivă are rezistenţa mecanică maximă, fotografia la microscopul electronic indică o omogenitate perfectă. La concluzii asemănătoare în ceea ce priveşte influenţa microfazelor asupra rezistenţei mecanice ajunge şi Aleinikov şi colab. [175]—[177].

Într-un mod asemănător se poate aprecia influenţa microfazelor vitroase şi asupra stabilităţii chimice a sticlei. Se ştie de mult că în sticlele silico-boro-sodice solubilitatea celor două tipuri de microfaze este extrem de diferită, făcînd posibilă extragerea aproape integrală a boratului de sodiu. În cazul acestei proprietăţi însă se remarcă, pe lîngă influenţa prezenţei fazelor şi a raportului cantitativ dintre faze, şi un nou factor, şi anume modul de distribuţie al celor două tipuri de microfaze. Astfel, Mazurin [178] citează date care atestă că solubilitatea sticlelor silico-boro-sodice scade sensibil dacă faza mai solubilă (boratul alcalin) este înglobată în urma tratamentului termic în interiorul fazei mai puţin solubile. Atunci cînd fazele sînt puternic interconectate, predomină influenţa fazei majoritare. Ceva mai greu de interpretat sînt rezultatele obţinute în cazul unei sticle silico-litice [179]. Solubilitatea se exprimă prin rezistivitatea suspensiei de pulbere de sticlă în apă, conform metodei descrise în [113], iar probele au fost tratate termic la diferite temperaturi. La temperaturi joase, prelungirea tratamentului termic determină scăderea solubilităţii (creşterea rezistivităţii). Cu creşterea temperaturii, influenţa duratei tratamentului termic scade. Ţinînd seama că atît temperatura, cît şi durata tratamentului termic determină creşterea microfazelor (vezi figurile 90 şi 91), se poate presupune că la temperaturi mai mici separarea din masa iniţială mai mult sau mai puţin omogenă a unor microfaze bogate în SiO_2 micşorează suprafaţa de contact cu apa a fazei mai solubile. La temperaturi mai ridicate, separarea foarte avansată, chiar după tratamente termice scurte, face ca faza alcalină să se dizolve repede. Fenomenul este, probabil, mai complex, intervenind şi caracterul mai afînat al structurii de la temperaturile mai ridicate.

Proprietăţile electrice sînt de asemenea influenţate de modul de distribuţie al microfazelor. Cînd faza cu conductivitate mai mare este interconectată, ea este cea care determină proprietatea sticlei. Studii

interesante în acest sens au fost publicate de Charles [180] şi de alţi autori [178]—[181]. Conform teoriei dielectricilor neomogeni a lui Maxwell, un material care conţine circuite conductoare închise, incluse într-un mediu mai puţin conductor, pune în evidenţă maxime caracteristice pe curbele de variaţie a pierderilor dielectrice cu temperatura şi cu frecvenţa. Asemenea curbe cu maxime găsite în cazul unor sticle indică prezenţa unor microfaze de anumite forme şi cu un anumit grad de interconectare. În cazul cînd conductivitatea este asigurată de faza majoritară, variaţia acestei proprietăţi cu temperatura practic nu poate fi corelată cu prezenţa microfazelor vitroase [158].

În cazul viscozităţii se consideră [178]—[182] că, atunci cînd faza mai vîscoasă formează o reţea interconectată, ea este cea care determină viscozitatea ansamblului şi variaţia ei cu temperatura. Dacă însă faza majoritară este mai puţin vîscoasă, pe măsura separării fazei mai vîscoase sînt de aşteptat modificări sensibile. Cele de mai sus sînt confirmate de datele prezentate în figura 107 [179]. Faptul se poate înţelege dacă ţinem seama că în sticla silico-litică respectivă microfazele separate sînt bogat silicioase, deci cu viscozitate mai mare decît a mediului. Cu cît dimensiunile microfazelor vîscoase vor fi mai mari, cu atît ele se vor deplasa mai greoi în mediul mai puţin vîscos şi deci în ansamblu viscozitatea sticlei va creşte.

În ceea ce priveşte proprietăţile optice, cel mai vizibil este influenţată transparenţa. Pe măsură ce microfazele se separă şi cresc, ele difuzează lumina şi, ca urmare, transparenţa scade. Un exemplu de reducere a transparenţei unei sticle în funcţie de durata tratamentului termic datorită dezvoltării microfazelor se prezintă în figura 108 [183]. Probele tratate un timp mai îndelungat devin chiar opalescente. În literatură se semnalează şi o aşa-numită dublă refracţie structurală care apare în prezenţa unor microfaze uşor fuzibile (sticle silico-boro-sodice), cînd probele sînt răcite sub sarcină de la temperaturi mai mari decît Tg [184], datorită deformării şi tensionării microfazelor lichide în alveolele lor. Se consideră posibilă de asemenea modificarea importantă a culorii unor sticle colorate în funcţie de procesul de separare a microfazelor şi de compoziţia fazei în care se concentrează unii coloranţi [185].

Influenţa microfazelor asupra procesului de cristalizare a constituit obiectul a numeroase lucrări. Ne limităm la a ne referi la lucrările cuprinse în volumul [186] şi la lucrarea lui Vogel [143]. În lucrări mai noi (ca [162]) se scoate în evidenţă faptul că microfazele vitroase conduc la creşterea importantă a suprafeţei interfeţelor dintre faze, pe care, după cum se ştie, apar de preferinţă germenii de cristalizare. De asemenea s-a demonstrat [162], [187] că unii dintre nucleatorii utilizaţi pentru controlul procesului de cristalizare (în speţă P_2O_5) accelerează puternic separarea microfazelor vitroase, acesta putînd fi eventual mecanismul de influenţare a cristalizării. Într-o altă lucrare recentă [188] se arată însă că microfazele nu influenţează direct procesul de cristalizare, iar

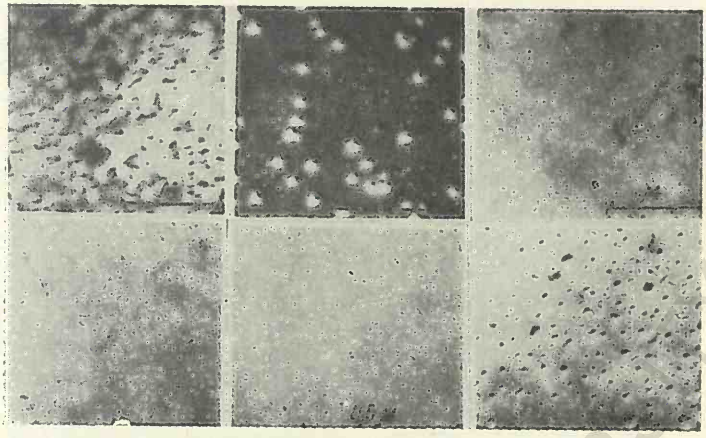


Fig. 106. — Influența temperaturii și duratei topirii asupra procesului de separare a microfazelor [174].

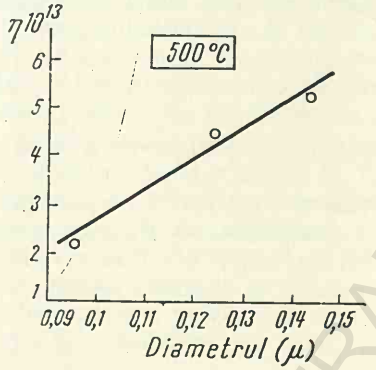


Fig. 107. — Variația viscozității cu diametrul microfazelor [179].

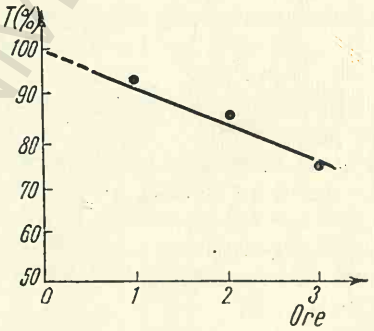


Fig. 108. — Scăderea transparenței unei sticle datorită separării microfazelor în urma tratamentelor termice [183].

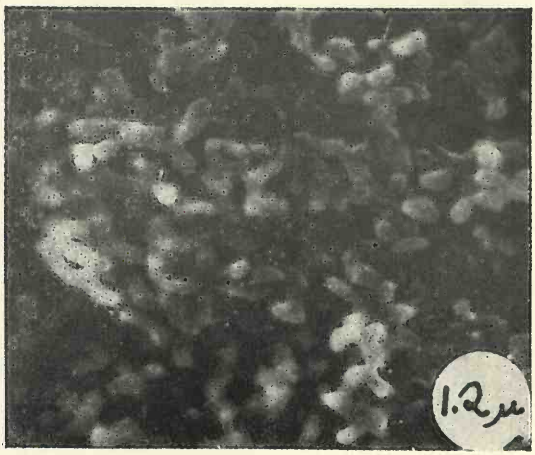


Fig. 109. — Structura unei sticle poroase fotografiate la microscopul electronic cu baleiaj (Scaning Electron Microscop) [190].

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

nucleatori ca TiO_2, de exemplu, acționează prin formarea unor mici cristale plasate pe interfețe, care apoi servesc drept germeni de cristalizare.

Părerea generală ce se degajează din majoritatea lucrărilor este că procesul de separare a microfazelor vitroase are totuși o deosebită importanță pentru tehnologia produselor vitroceramice.

Este interesant de reamintit faptul că separarea microfazelor vitroase a determinat apariția unor produse și procese tehnologice noi cu mult înainte de a se cunoaște natura acestui fenomen. Binecunoscuta sticlă Vycor, obținută prin dizolvarea microfazelor de compoziția boratului de sodiu separate într-o sticlă silico-boro-sodică, a determinat multe dintre cercetările care au condus la acumularea cunoștințelor actuale asupra acestui proces. Pe calea aceasta cu totul particulară se pot obține, prin procedee de fasonare curente, obiecte din sticlă avînd o compoziție și proprietăți apropiate de cele ale sticlei de cuarț [137]. Pe o cale asemănătoare pînă la un punct se pot obține sticle poroase utilizabile ca diafragme, filtre sau site moleculare. Dimensiunea porilor unor astfel de site moleculare poate fi reglată prin tratamente termice adecvate în limitele 8—8 000 Å [189]. Aspectul unor asemenea pori fotografiați cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj (Scaning Electron Microscop) [190] este prezentat în figura 109.

În încheierea acestei secțiuni trebuie să remarcăm că, deși multe dintre datele prezentate au în mod evident un caracter de început și sînt departe de a furniza o imagine clară a influenței microfazelor asupra proprietăților, ele demonstrează cu tărie că avem de-a face cu un fenomen deosebit de important pentru tehnologia sticlei și studierea lui aprofundată va putea conduce la îmbunătățirea sensibilă a calității unor produse, la perfecționarea proceselor tehnologice sau chiar la realizarea unor sortimente și tehnologii cu totul noi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 5

Procese optice în solidul vitros

Dezvoltarea opticii şi mai ales a industriei aparatelor optice se datoreşte în mare măsură sticlei. Starea vitroasă face posibilă obţinerea unor piese optice perfect izotrope, incolore sau absorbind anumite domenii ale spectrului. Omogenitatea sticlei poate fi adusă aproape de perfecţiune, iar modificînd compoziţia se pot varia în limite largi valorile proprietăţilor optice.

Studierea proceselor ce se petrec în solidul vitros sub influenţa radiaţiilor electromagnetice a permis extinderea în ultimii ani a utilizărilor sticlei în optică şi deschide noi perspective pentru viitor. În cele ce urmează se abordează cîteva dintre problemele în care cercetările recente au condus la înţelegerea mai profundă a unor fenomene ce preocupă pe specialiştii din cercetare şi din industrie.

5.1. Interacţiunea radiaţiilor electromagnetice cu solidul vitros

Capacitatea de interacţiune a unui anumit mediu cu radiaţiile electromagnetice este exprimată în modul cel mai general prin permitivitatea relativă ε_r. Modul în care această mărime include particularităţile mediului rezultă din relaţia Clausius-Mosotti [24]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{4}{3}\pi N\alpha, \tag{100}$$

unde N este numărul de particule din unitatea de volum şi poate fi determinat cu ajutorul densităţii (d), a greutăţii moleculare (M) şi a numărului lui Avogadro, $N = 6{,}06.10^{23}\frac{d}{M}$. Influenţa naturii particulelor se ia în considerare prin α, polarizabilitatea. Ea indică în ce măsură particulele sau sistemul de particule urmăresc oscilaţiile cîmpului electromagnetic, sesizîndu-se astfel influenţa frecvenţei.

În mod evident, permitivitatea trebuie să fie corelată cu cele două fenomene care se observă totdeauna cînd se urmăreşte propagarea undelor de orice natură într-un mediu dat, şi anume absorbţia şi dispersia. Prin absorbţie se înţelege, în general, scăderea intensităţii undei cu distanţa parcursă, iar prin dispersie dependenţa indicelui de refracţie de frecvenţă.

După cum se ştie, Maxwell a indicat existenţa unei relaţii simple între permitivitate şi indicele de refracţie : $n^2 = \varepsilon_r$. Experienţa dovedeşte însă că această relaţie este prea aproximativă, fiind necesară introducerea a încă unui termen care să ţină seama de influenţa frecvenţei :

$$n^2 = \varepsilon_r + F(\nu). \tag{101}$$

În ceea ce priveşte absorbţia, se constată că numai în domenii limitate de frecvenţe ale radiaţiilor electromagnetice este valabilă o relaţie exponenţială simplă în funcţie de distanţa parcursă. Pentru anumite frecvenţe, absorţia se intensifică brusc, iar în dreptul maximelor care apar (fig. 110) se constată inflexiuni şi pe curba de variaţie a indicelui de refracţie cu frecvenţa.

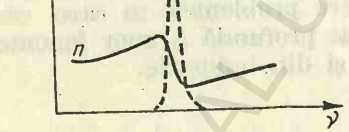


Fig. 110.— Variaţia asorbţiei a şi a indicelui de refracţie n cu frecvenţa (ν) [191].

Pe baza unui model simplu (particule încărcate legate prin forţe cvasielastice) s-a putut deduce o relaţie care exprimă dependenţa permitivităţii de frecvenţă, în aşa fel încît permite explicarea fenomenelor menţionate mai sus [191]:

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \sum_K \frac{f(\nu)}{\nu_K^2 - \nu^2 - 2i\,\delta_K \nu}. \tag{102}$$

În această relaţie se admite că permitivitatea este o mărime complexă, $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_r + i\,\zeta$, ceea ce explică inflexiunile de pe curba indicelui de refracţie. Ca în toate sistemele oscilante, s-a considerat că şi sistemul de microparticule poate avea o serie de frecvenţe proprii ν_K, la care rezonanţa determină o absorbţie puternică a energiei cîmpului electromagnetic. Mărimea δ_K este un coeficient de amortizare. La un rezultat asemănător se ajunge şi pe baza unei interpretări cuantice, care, în plus, stabileşte că absorbţia are loc la frecvenţele corespunzătoare tranziţiilor cuantice ale sistemului de pe starea fundamentală pe diferite stări excitate.

Este locul aici să remarcăm în paranteză că relaţia (100), adaptată sub forma relaţiei Lorenz-Lorentz (refracţia moleculară), permite o core-

lare comodă și utilă chimiștilor a proprietăților optice cu cele ale particulelor componente [1], [192] [193]. Este necesar însă să se țină seama de limitările inevitabile, datorate utilizării la deducerea refracției molare a relației simple a lui Maxwell.

Absorbția radiațiilor și de asemenea emisia lor prin tranziții cuantice este tratată într-un mod riguros pe baza teoriei cuantice actuale a cîmpului. Pentru cele ce urmează preferăm însă teoria mai ușor accesibilă a lui Einstein, care, deși este mai puțin riguroasă, corespunde bine cu datele experimentale și permite introducerea noțiunilor utile.

Se iau în considerație două stări m și n ale unui sistem, energia E_m fiind superioară energiei E_n. Între aceste două stări pot avea loc următoarele tranziții:

a) tranziția stimulată $n \rightarrow m$, corespunzătoare procesului de absorbție, în care sistemul absorbind un foton de frecvență $\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$, trece la nivelul energetic superior cu energia E_m;

b) tranziția spontană $m \rightarrow n$, în care sistemul emițînd un foton de frecvență ν_{mn} trece la nivelul energetic inferior cu energia E_n;

c) tranziția stimulată $m \rightarrow n$, în care emisia unui foton cu frecvență ν_{mn}, cu trecerea sistemului la nivelul energetic inferior, este provocată de un foton de aceeași energie.

Probabilitatea tranzițiilor $n \rightarrow m$, adică a absorbțiilor, este proporțională cu densitatea spectrală de energie $\rho(\nu_{mn})$ și cu intervalul de timp dt:

$$dP_{n \rightarrow m} = [C_{nm} \rho(\nu_{mn})]\, dt. \tag{103}$$

Numărul de tranziții este proporțional, în plus, și cu numărul de atomi N_n de pe nivelul n. C_{nm} este unul dintre așa-numiții coeficienți ai lui Einstein. Deoarece un foton de aceeași energie poate determina și o tranziție $m \rightarrow n$, care se mai poate produce și spontan, numărul de tranziții $m \rightarrow n$ este dat de o expresie mai complicată:

$$[A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{mn})] N_m \, dt, \tag{104}$$

în care A_{mn} reprezintă probabilitatea tranzițiilor $m \rightarrow n$ spontane, iar $B_{mn} \cdot \rho(\nu_{mn})$ a celor stimulate. Relațiile (103) și (104) scot în evidență necesitatea esențială ca în fasciculul de radiații incidente să existe fotoni de energie corespunzătoare diferenței de energie dintre cele două stări cuantice ale sistemului. Este posibilă stabilirea unui echilibru între tranzițiile $n \rightarrow m$ și $m \rightarrow n$, condiția de echilibru fiind

$$[A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{mn})] N_m = C_{nm} \rho(\nu_{mn}) N_n. \tag{105}$$

Dacă se ia în considerație temperatura de echilibru T, se obține relația

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{-\frac{E_m - E_n}{KT}} = e^{-\frac{h\nu_{mn}}{KT}}, \tag{106}$$

care pune în evidență faptul că numărul de atomi în diferitele stări depinde de diferența de energie între cele două nivele, dar și de energia termică a sistemului.

Dacă dN_m este numărul mediu de atomi în care în timpul dt au loc tranzițiile spontane $m \rightarrow n$, se poate scrie

$$-dN_m = A_{mn} N_m \, dt \tag{107}$$

sau, după integrare,

$$N_m(t) = N_m(0) \, e^{-\frac{t}{\tau_{mn}}}, \tag{108}$$

în care $A = \frac{1}{\tau}$.

Rezultă că numărul de atomi aflați după absorbție în starea excitată va scădea spontan exponențial cu timpul. Intervalul de timp mediu τ_{mn} în care un atom se află în starea excitată m a fost apreciat ca fiind de ordinul 10^{-8} s.

După cum se știe, metodele spectroscopice au stabilit tipul de tranziții corespunzătoare fotonilor de diferite energii. Pentru domeniul vizibil și UV apropiat (fotonii cu energii între 1 și 5 eV), tranzițiile au loc între nivelele electronilor din stratul de valență. Tranzițiile care implică mai puțin de 1 eV au loc în domeniul IR și se datoresc vibrațiilor grupelor de atomi din molecule.

5.2. Absorbția luminii în sticlă

Studiul spectrelor de absorbție și de emisie ale elementelor a constituit unul dintre factorii care a impulsionat în permanență cercetările pentru înțelegerea structurii învelișurilor electronice ale atomilor. În prezent s-a ajuns la o imagine destul de fidelă a nivelelor energetice ale electronilor în atomi, iar teoria care explică modul de repartizare a electronilor pe diferitele nivele posibile este prezentată amănunțit în numeroase tratate (vezi, de exemplu, [28], [36], [37], [64], [194]). Aici considerăm

util să reamintim pe baza unui exemplu cîteva dintre noţiunile ce vor fi necesare în continuare. În figura 111 se prezintă nivelele energetice ale atomului de litiu, care, avînd numai trei electroni, este unul dintre cei mai simpli. Primii doi electroni se află pe stratul 1*s*, care nu este indicat în figură. Cel de-al treilea electron se află pe stratul 2*s*, însă numai cînd atomul este în starea sa fundamentală. Absorbind energie, el poate trece pe nivelele superioare indicate în figură *, corespunzînd unor stări excitate ale atomului. Aceste stări se definesc cu ajutorul simbolurilor propuse de Russell-Sauders, care se adaugă după cele corespunzătoare electronilor. Prin ele se indică numărul cuantic rezultant al spinilor tuturor electronilor din atom S, numărul cuantic rezultant al momentului unghiular orbital al electronilor din atom L, precum şi un număr cuantic total J, care reprezintă momentul unghiular datorat atît mişcărilor orbitale, cît şi de spin, şi este rezultanta vectorilor S şi L. Referindu-ne, de exemplu, la starea $n\,s^2\,P_{\frac{1}{2}}$ indicată pe abscisa diagramei din figura 111, ea indică mai întîi faptul că electronul de valenţă este un electron *s*. Litera P indică faptul că numărul cuantic L are valoarea 1. Fracţia din dreapta jos indică numărul cuantic S, care în cazul nostru, pentru un singur electron de valenţă, este $\frac{1}{2}$. Cifra din stînga sus reprezintă multiplicitatea nivelului energetic şi corespunde numărului de moduri în care numărul cuantic S poate fi orientat în spaţiu. Ea rezultă înmulţind cifra respectivă cu 2 şi adunînd 1, adică, în cazul nostru, $2S + 1 = 2\frac{1}{2} + 1 = 2$.

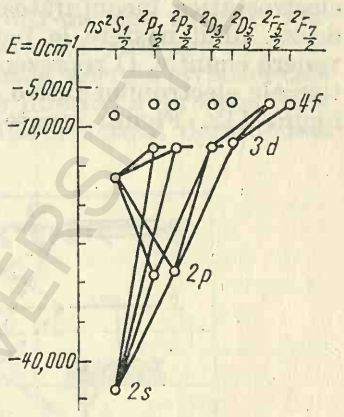


Fig. 111. — Nivelele energetice la litiu [28].

Nu toate nivelele energetice ale stărilor atomului prezentate în figura 111 pot lua parte la tranziţiile care ne interesează, ci numai acelea care satisfac anumite reguli de selecţie. Una dintre aceste reguli prevede, de exemplu, că sînt posibile numai tranziţiile în care numărul cuantic azimutal l se modifică cu $+1$ sau -1. Un electron de pe stratul p poate trece deci pe stratul s sau d, dar nu pe stratul f.

Datorită numeroaselor stări posibile ale atomului, apar chiar în acelaşi strat nivele electronice cu mici diferenţe din punct de vedere

* După cum se ştie, în simbolurile care definesc nivelele energetice cifra mare iniţială indică numărul cuantic principal sau stratul de electroni (care se mai notează şi cu K, L, M, N), litera mică numărul cuantic azimutal (de exemplu, *s* pentru $l=0$, *p* pentru $l=1$, *d* pentru $l=2$ etc.), iar cifra mică din dreapta sus arată cîţi electroni se află pe nivelul astfel definit. Electronii de pe fiecare nivel se mai diferenţiază prin numărul cuantic magnetic şi prin spin, astfel încît să fie satisfăcut principiul excluziunii al lui Pauli.

energetic, care apoi dau naştere în spectrele de absorbţie la multipleţi. În figura 111 sînt unite prin linii nivelele între care sînt posibile tranziţii. Majoritatea acestor tranziţii sînt posibile între stările excitate. Astfel, în stare de vapori, în spectrul litiului apare un dublet la 6 707,8 Å, datorat tranziţiei $2p \rightarrow 2s$.

Tabloul se complică şi mai mult cînd trecem de la atomi izolaţi la combinaţii în stare cristalină sau vitroasă. Datorită influenţei cîmpurilor electrostatice înconjurătoare, nivelele energetice ale electronilor se scindează, dînd naştere la benzi sau zone energetice permise din punct de vedere cuantic. O reprezentare schematică a multiplicării nivelelor energetice ale electronilor într-o combinaţie aflată în stare solidă este redată în figura 112. Figura scoate în evidenţă faptul deosebit de interesant că

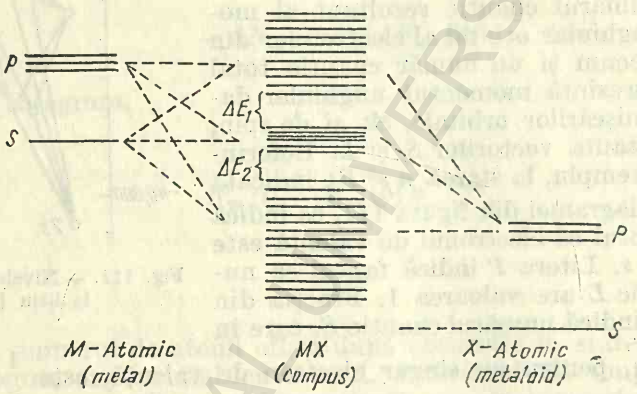


Fig. 112. — Formarea zonelor energetice într-un solid [36].

zonele energetice permise sînt separate prin zone interzise din punct de vedere cuantic. Aceste imagini aparţin teoriei zonale (numită de unii şi teoria benzilor), care pentru scopul nostru pare cea mai convenabilă.

În mod normal, electronii se află în zona de nivel energetic minim şi numai în măsura în care absorb o cantitate de energie corespunzătoare pot trece în zona superioară. Cantitatea de energie necesară acestei tranziţii depinde de lărgimea zonei interzise. Se pare că lărgimea zonei interzise este cu atît mai mare, cu cît diferenţa dintre electronegativităţile elementelor componente este mai mare. Cînd lărgimea zonei interzise depăşeşte energia fotonilor din spectrul vizibil, aceştia nu mai pot provoca nici o tranziţie în substanţa respectivă, care apare, în consecinţă, incoloră. Această condiţie se realizează practic pentru toate substanţele la care zona interzisă este mai mare de 3 eV. Este interesant de constatat că o mare parte din oxizii componenţi ai sticlelor oxidice industriale îndeplinesc această condiţie. Aceşti oxizi absorb de obicei în UV, spectrele lor de absorbţie caracterizîndu-se prin benzi largi şi un aspect în general continuu, fără maxime proeminente. Aspectul acesta continuu şi cu ma-

xime largi al spectrelor se întîlnesc în special la solidele cu o structură continuă, bazată în general pe legături covalente. Această constatare conduce la concluzia că, din punct de vedere spectroscopic, teoria zonală, care nu justifică apariţia unor maxime ascuţite, poate fi considerată corespunzătoare pentru asemenea solide, printre care se încadrează şi sticla [36].

Pe baza unei astfel de imagini a zonelor energetice din sticlă, Condon (citat în [11]) are posibilitatea să prezinte într-un mod sugestiv majoritatea fenomenelor datorate tranziţiilor electronice care pot avea loc în sticlă. În figura 113 se reprezintă pe verticală energia nivelelor care intră în joc, iar pe orizontală se dau schemele diferitelor procese. Este de remarcat caracterul difuz al zonelor, datorită structurii dezordonate

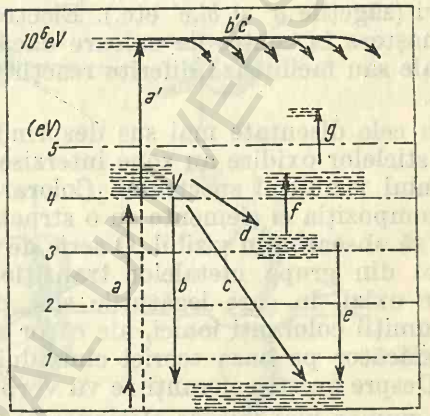


Fig. 113. — Prezentarea tranziţiilor electronice într-un solid cu ajutorul teoriei zonale [11].

a sticlei. În partea stîngă a schemei, datorită zonei interzise largi (peste 4 eV), caracteristică pentru sticlele incolore, este posibilă numai absorbţia unor radiaţii energice din domeniul U V sau X. Săgeata *a* simbolizează o astfel de absorbţie în U V, care nu modifică culoarea sticlei. Din această stare excitată, electronii pot reveni spontan pe unele dintre nivelele superioare ale stării fundamentale (săgeata *b*), proces însoţit de emisia unor fotoni cu energie mai mică ($\nu_b < \nu_a$), de obicei în domeniul vizibil. Astfel se produce fluorescenţa. Este posibilă şi o disipare lentă a energiei fotonilor absorbiţi iniţial, sub formă de căldură, electronii ajungînd în starea fundamentală pe o cale neradiativă (săgeata *c*).

În cazul în care în domeniul zonei interzise a sticlei mai există o serie de nivele energetice accesibile din punct de vedere cuantic datorită unor atomi cu altă structură electronică decît majoritatea sau, într-un termen mai general, datorită centrelor de culoare, atunci devin posibile şi alte tranziţii. Astfel de pe nivelele corespunzătoare stării excitate se poate produce o tranziţie radiativă către nivelele centrului de culoare (săgeata *d*), fotonul emis avînd o energie mult mai mică decît cel absorbit iniţial

($\nu_d \ll \nu_a$), deci în domeniul vizibil. Faţă de starea fundamentală, electronii suplimentari de pe nivelele centrului de culoare se află într-o stare metastabilă, aşa încît la un moment dat este posibilă o nouă tranziţie radiativă, tot în vizibil, indicată prin săgeata *e*. Deoarece o astfel de tranziţie se produce după un interval oarecare de timp, fenomenul se numeşte fosforescenţă. După cum se va vedea mai tîrziu, într-un mod asemănător se produce şi emisia stimulată a luminii (laser).

Existenţa nivelelor centrelor de culoare face posibilă şi absorbţia unor fotoni mai puţin energici din domeniul vizibil (săgeţile *f* şi *g*), aşa încît în asemenea cazuri sticla apare colorată.

În cazul în care asupra sticlei acţionează radiaţii U V mult mai energice sau, de exemplu, razele X cu energii de ordinul zecilor de mii de e V, atunci electronii afectaţi sînt smulşi de pe învelişurile atomilor respectivi (săgeţile *a'* şi *b'*,*c'* etc.). Electronii liberi care apar în acest fel pot da naştere la centre de culoare dacă sînt captaţi în anumite goluri structurale sau facilitează diferite reacţii fotochimice, de obicei de oxido-reducere.

Din cele discutate mai sus desprindem ideea că principalii componenţi ai sticlelor oxidice au zone interzise largi şi, ca urmare, nu absorb în domeniul vizibil al spectrului. Colorarea sticlei se realizează introducînd în compoziţia ei elemente cu o structură electronică adecvată pentru a le face să absoarbă în vizibil. O serie de astfel de elemente, făcînd parte în special din grupa metalelor tranziţionale, se introduc în sticlă sub formă de oxizi, în care legăturile sînt predominant ionice. Este vorba de aşa-numiţii coloranţi ionici, ale căror spectre de absorbţie pot fi înţelese satisfăcător pe baza teoriei cîmpului liganzilor şi a transferului de sarcini. Despre aceşti coloranţi se va vorbi mai pe larg ceva mai departe.

Un număr mai mic de elemente se introduc în sticlă sau se regăsesc în ea după topire sub formă de combinaţii neoxidice, care uneori se separă (precipită) în sticlele oxidice [195]. Cel mai frecvent utilizate sînt sulfura şi seleniura de cadmiu. Aceste combinaţii au zone interzise mai înguste, aşa încît pot absorbi fotoni din domeniul vizibil. Se pare că absorbţia lor intensă în domeniul frecvenţelor înalte se datoreşte şi transferului de sarcini (fotoelectroni) prin mecanismul ce va fi discutat mai tîrziu.

În sfîrşit, o a treia categorie de elemente se pot separa în sticlă ca atare, în urma unor tratamente termice adecvate. Este vorba în special de metale ca Au, Ag, Cu, dar şi S sau unele combinaţii neoxidice ca cele de mai sus [196]. După cum se ştie, în metale benzile energetice se suprapun, aşa încît nu există zone interzise. Absorbţia luminii în sticlă este influenţată însă în mare măsură şi de dimensiunile particulelor, care formează o suspensie coloidală ce difuzează lumina (efect Tyndall). Din aceste motive, culoarea este influenţată puternic de tratamentul termic prin care se realizează suspensia. În cazul utilizării cuprului [197], [198] există însă şi părerea, susţinută cu multe argumente experimentale [199]—[201], că de fapt culoarea se datoreşte formării Cu_2O în sticlă.

5.3. Comportarea coloranților ionici în sticle

După cum s-a arătat mai sus, așa-numiții coloranți ionici cuprind în special oxizi ai metalelor tranziționale. Deși în cercetări și pentru diferite scopuri speciale se utilizează practic toate metalele tranziționale, precum și lantanidele și alte elemente, ponderea principală în colorarea sticlei o păstrează totuși metalele tranziționale din seria I.

Această serie se caracterizează prin faptul că stratul de valență este constituit de electronii 3 *d*, care se repartizează în spațiu pe cinci orbitale, a căror poziție este imaginată ca în figura 114. Se pare că pentru

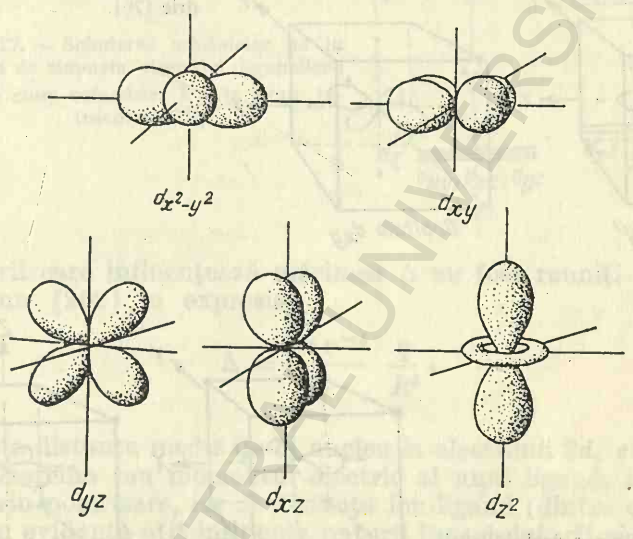


Fig. 114. — Poziția în spațiu a orbitalelor 3*d* [72].

întreaga chimie a metalelor tranziționale din această serie prezintă o importanță deosebită, mai ales simetria funcțiilor de undă și mai puțin densitatea electronică pe care acestea o reprezintă [72]. Poate că această simetrie, comparabilă în mare măsură cu cea sferică, determină faptul că formarea compușilor pare să fie tratată în mod preponderent pe baza cristalochimiei, considerîndu-se că ionul tranzițional este înconjurat de un poliedru de coordinare format din așa-numiții liganzi, cu care interacționează electrostatic. Numărul de liganzi din poliedrul de coordinare este determinat de raportul dintre raza ionului și raza ligandului. Un asemenea mod simplificat de tratare s-a dovedit însă insuficient pentru înțelegerea numeroaselor particularități ale compușilor metalelor tranziționale. Din aceste motive s-a creat o metodă de studiu specială, cunoscută sub denumirea de „teoria cîmpului liganzilor", care ține seama în inter-

pretarea proprietăţilor atît de efectele electrostatice, cît şi de contribuţiile altor tipuri de legături (σ, π etc.). Această teorie oferă în prezent cele mai interesante posibilităţi de înţelegere a comportării ionilor metalelor tranziţionale în sticlele colorate.

În cazul sticlelor oxidice, ligandul obişnuit este oxigenul. Metalele tranziţionale pot coordina în sticle, în funcţie de diferite condiţii ce vor fi discutate mai tîrziu, cu patru sau cu şase atomi de oxigen. Simetria liganzilor din jurul ionului tranziţional are o influenţă importantă asupra stabilităţii şi nivelului energetic al electronilor de pe diferite orbitale.

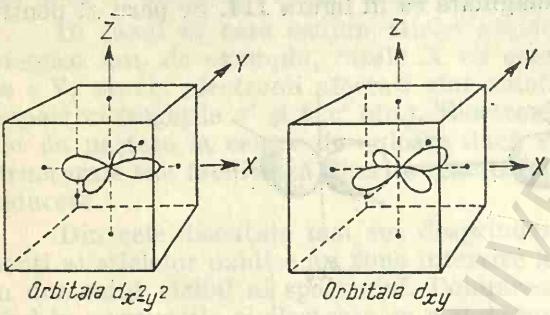


Fig. 115. — Explicarea destabilizării orbitalelor 3*d* într-un cîmp octaedric [76].

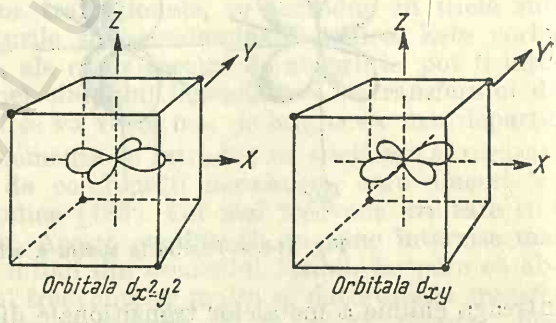


Fig. 116. — Explicarea destabilizării orbitalelor 3*d* într-un cîmp tetraedric [76].

Dacă ne referim, de exemplu, numai la orbitalele $d_{x^2-y^2}$ şi d_{xy}, influenţa liganzilor într-o coordinare octaedrică poate fi urmărită cu ajutorul figurii 115, în care punctele negre de pe feţele cubului reprezintă poziţia liganzilor. Datorită faptului că liganzii au totdeauna o sarcină negativă faţă de ionul central, rezultă că un electron *d* va tinde să evite orbitala $d_{x^2-y^2}$, ai cărei lobi sînt orientaţi către liganzi, şi „va frecventa" de preferinţă orbitala d_{xy}. Rezultă o destabilizare a orbitalei $d_{x^2-y^2}$ faţă de d_{xy}, care corespunde unei energii mai joase. În cazul simetriei tetraedrice a liganzilor (fig. 116), nici una dintre cele două orbitale nu are lobii orientaţi direct către liganzi (plasaţi la patru din colţurile cubului),

dar orbitala d_{xy} are totuşi o poziţie mai puţin avantajoasă decît $d_{x^2-y^2}$. Situaţia se inversează deci faţă de cazul coordinării octaedrice.

Rezultatul acestor interacţiuni este scindarea orbitalelor $3d$ în două grupe de energii diferite. Figura 117 prezintă în mod sugestiv diferenţierea din punct de vedere energetic a celor cinci orbitale d în funcţie de simetria cîmpului liganzilor. Diferenţa de energie dintre cele două grupe de orbitale, notată prin Δ, este un parametru care poate fi evaluat experimental pe baza poziţiei unei anumite benzi de absorbţie din spectrul ionului respectiv, aşa cum se va arăta mai departe.

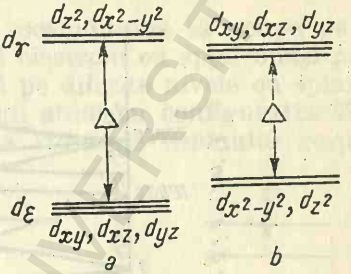


Fig. 117. — Scindarea orbitalelor $3d$ în funcţie de simetria cîmpului liganzilor: a — în cîmp octaedric; b — în cîmp tetraedric [72].

Factorii care influenţează mărimea Δ au fost reuniţi de către Ilse şi Hartmann [202] în expresia

$$\Delta = \frac{5\, e\, r^{-4}}{3}\, \frac{q}{R^5}, \tag{109}$$

în care r este distanţa medie de la nucleu la electronii $3d$, e sarcina electronului, q sarcina sau momentul electric al unui ligand, inclusiv dipolul indus prin polarizare, iar R distanţa ion-ligand (dintre centre). Relaţia scoate în evidenţă atît influenţa naturii ligandului, cît şi cea a modificărilor proprietăţilor acestuia în cazul în care, aşa cum se întîmplă în sticlele oxidice, natura lui nu se schimbă. Parametrii q şi R se modifică o dată cu polarizabilitatea oxigenului, care, după cum se ştie, este determinată de compoziţia sticlei. În felul acesta, relaţia (109) permite corelarea, cu ajutorul teoriei cîmpului liganzilor, a spectrului de absorbţie al ionilor tranziţionali cu compoziţia sticlei.

Dintre diferitele denumiri folosite în literatură * pentru cele două grupe de orbitale apărute prin scindarea orbitalelor d sub influenţa cîmpului liganzilor, au fost preferate, în cazul simetriei octaedrice simbolurile d_ε pentru orbitalele de energie mai joasă şi d_γ pentru cele de energie mai înaltă (vezi fig. 117).

Tabloul prezentat mai sus este complicat şi mai mult de faptul că scindarea orbitalelor d este influenţată şi de starea (fundamentală

* În literatură se mai întîlnesc, de exemplu, simbolurile $d_\varepsilon = t_{2g} = \gamma_5$, $d_\gamma = e_g = \gamma_3$ şi altele.

sau excitată) a ionului aflat în cîmpul liganzilor. În funcție de starea lor fundamentală, ionii tranziționali uzuali pentru domeniul sticlei se pot grupa în trei categorii [203], și anume: a) cu starea fundamentală S, cum sînt Mn^{2+}, Fe^{2+} (ioni d^5), b) cu starea fundamentală D, cum sînt Ti^{3+} (d^1), Mn^{3+} (d^4), Fe^{3+} (d^6), Cu^{2+} (d^9), și c) cu starea fundamentală F, cum sînt V^{3+} (d^2), Cr^{3+} (d^3), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8). Subnivelele energetice care se desprind din stratul d și variația energiei lor în funcție de cîmpul liganzilor se reprezintă în diagrame ca cea din figura 118 pentru Ni^{2+}, adică un ion d^8. În partea stîngă a diagramei se dau simbolurile stărilor ionului liber. Energia stării fundamentale ^3F a fost luată ca referință

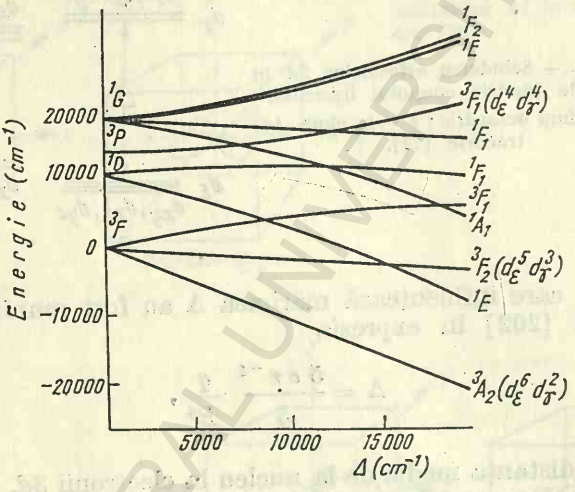


Fig. 118. — Diagrama variației nivelelor energetice în funcție de Δ pentru un ion d^8(Ni^{2+}) [72].

pe ordonată. Starea excitată ^1S de energie înaltă nu a fost reprezentată pe diagramă. În partea dreaptă a figurii sînt indicate simbolurile spectroscopice ale subnivelelor care apar sub influența cîmpului liganzilor. Și aceste simboluri variază de la autor la autor (o comparație între notațiile folosite de diferiți autori poate fi găsită în lucrarea [76]). Se pare că tind să se generalizeze cele folosite de Tanabe și Sugano (citați în [76]), așa încît în cele ce urmează, vor fi preferate simbolurile folosite de ei. O diagramă ca cea din figura 118 permite identificarea tranziției electronice care determină absorbția și, pe baza energiei (lungimii de undă) corespunzătoare din spectru (care se pune pe ordonată), evaluarea cîmpului liganzilor (Δ) corespunzător de pe abscisă.

Interpretarea spectrelor de absorbție pe baza datelor de mai sus este îngreuiată și de suprapunerea așa-numitului efect Jahn-Teller. Acest efect se datorește faptului că, în general, simetria cîmpului liganzilor este

puternic alterată din cauză că aceştia nu formează decît rareori nişte poliedre regulate. De cele mai multe ori poliedrul este distorsionat, unii liganzi fiind mai apropiaţi, iar alţii mai îndepărtaţi de ionul central decît într-un poliedru regulat. Alterarea simetriei cîmpului liganzilor are drept efect o „dezordonare" a nivelelor energetice ale electronilor d faţă de situaţia prezentată mai înainte. Din aceste motive, banda de absorbţie se lărgeşte sau uneori prezintă chiar o structură fină.

Interacţiunea electronilor d cu cîmpul liganzilor mai este condiţionată şi de modul în care aceşti electroni se repartizează pe cele cinci orbitale disponibile, care, aşa cum am văzut, sînt scindate în două grupe diferite din punct de vedere energetic.

Între anumite limite, electronii au posibilitatea să ocupe pe rînd nivelele începînd cu d_ε, cîte o pereche de electroni cu spini opuşi pe fiecare nivel, sau să se repartizeze cîte unul pe diferite nivele cu spinii paraleli. Două posibilităţi extreme pentru un atom cu configuraţia d^5 sînt prezentate în figura 119 *a*, *b*. Cele două stări ale atomului respectiv

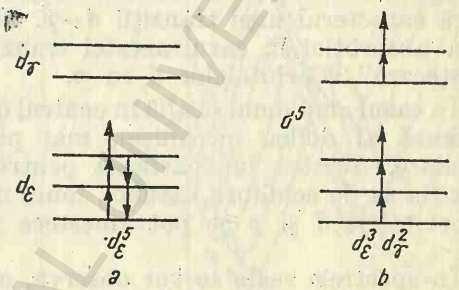


Fig. 119. — Două posibilităţi extreme de repartizare a electronilor unui ion d^5 pe nivelele energetice.

diferă foarte mult în ceea ce priveşte rezultanta spinilor (numărul cuantic atomic S), în cazul din figura 119*a* avînd o stare cu spin redus, iar în cazul din figura 119 *b* o stare cu spin ridicat. Asemenea posibilităţi de „alegere" există pentru atomii cu configuraţii d^4, d^5, d^6 şi d^7. Ele lipsesc însă pentru d^1, d^2 şi d^3, din cauză că nivelele d_ε rămîn incomplete, şi de asemenea pentru d^8, d^9 şi d^{10}, pentru că toate nivelele d_ε sînt ocupate de cîte o pereche de electroni. Regulile lui Hund arată că de fapt atomii aleg stările cele mai stabile, care corespund, în general, pentru ionii liberi unui număr maxim de electroni cu spini paraleli. Rezultă că una dintre cele mai stabile stări este d^5, cu toţi electronii cu spini paraleli.

Cînd ionul este înconjurat de liganzi, cîmpul acestora tinde să aducă electronii pe nivelele d_ε, forţînd deci scăderea spinului. Rezultă că faţă de acţiunea cîmpului liganzilor sînt mai stabili compuşii în care ionul central are spin redus. Din aceste motive, ionii cu un număr minim de electroni neîmperecheaţi, sînt denumiţi cu cîmp puternic, pe cînd cei cu mulţi electroni neîmperecheaţi, care deci sînt mai apropiaţi de starea stabilă a ionului liber, sînt consideraţi cu cîmp slab.

Cele de mai sus ar putea da impresia că există foarte multe tranziţii electronice posibile şi deci spectrele compuşilor respectivi ar trebui să

fie deosebit de bogate. În realitate nu se întîmplă aşa, deoarece o bună parte din tranziţii sînt interzise. În prezent sînt utilizate două reguli de selecţie care limitează mult numărul tranziţiilor posibile. Una dintre reguli indică faptul că tranziţiile care conduc la modificarea numărului de spini neperechi sînt interzise şi nu pot apărea în spectrele de absorbţie decît eventual foarte slab. Se vorbeşte de tranziţii interzise prin spin, regula acţionînd cam la fel atît în cazul ionului liber, cît şi în compuşi. O altă regulă (a lui Laporte) interzice tranziţiile care ar antrena o redistribuire a electronilor în acelaşi strat cuantic, în cazul nostru în stratul *d*. Dacă această regulă ar fi integral valabilă pentru compuşii ionilor tranziţionali, atunci toate particularităţile stratului *d* discutate mai înainte nu ar influenţa cu nimic absorbţia. În realitate se pare că regula este „ocolită" prin cel puţin două mecanisme, ambele determinate de faptul că, în general, ionul nu e liber, ci înconjurat de liganzi. Dacă ansamblul nu are un centru de simetrie, atunci orbitalele *d* şi *p* (sau *f*) se pot „amesteca" mai mult sau mai puţin şi astfel o tranziţie care într-un ion liber ar trebui să se facă între două orbitale *d* capătă în oarecare măsură caracterul unei tranziţii *d*—*p*. Se poate considera deci că intensitatea absorbţiei în cazul acestei tranziţii reflectă, în mare, gradul de „amestecare" a orbitalelor *d* cu *p*.

În cazul cînd ionul se află în centrul de simetrie al poliedrului de liganzi acţionează al doilea mecanism, mai puţin eficace, datorat vibraţiilor moleculare. Acestea îndepărtează pentru un moment ionul tranziţional de poziţia sa de echilibru. Atunci, ionul nemaiocupînd un centru de simetrie, orbitalele *d* şi *p* se pot amesteca şi tranziţia interzisă devine posibilă.

În spectrele reale se vor observa, aşadar, absorbţii datorită tranziţiilor permise, absorbţii datorită aşa-ziselor tranziţii *d*—*d* şi absorbţii corespunzătoare tranziţiilor interzise prin spin. Folosind coeficientul de extincţie * ε, se poate constata că pentru tranziţiile permise el are valori maxime de ordinul 10^4—10^5, pentru tranziţiile *d*—*d* în general mai puţin de 50, iar cele interzise prin spin au valori şi mai mici.

Experienţa arată că absorbţiile în domeniul vizibil se datoresc tranziţiilor *d*—*d*. La lungimi de undă mai mici (în general în U V) se observă o absorbţie intensă, corespunzătoare în mod evident unei tranziţii permise. Printre cele mai interesante tranziţii permise din punct de vedere chimic sînt cele de transfer de sarcină. Despre ele se va vorbi ceva mai departe.

Merită să subliniem încă o dată faptul că în majoritatea spectrelor de absorbţie, datorită ionilor metalelor tranziţionale, nu se observă maxime ascuţite, ci de obicei maxime largi, aplatisate. Această particularitate, întîlnită şi în cazul sticlelor colorate cu ioni tranziţionali, se datoreşte şi dezordonării structurale, care în soluţii se produce datorită vibra-

* Se obţine din relaţia $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$, în care I_0 este intensitatea incidentă, I intensitatea transmisă, d grosimea probei în cm şi c concentraţia ionului tranziţional în moli/l.

ţiilor termice, iar în sticle datorită „îngheţării" diferitelor stări vibraţionale şi care se adaugă efectului Jahn-Teller amintit mai înainte.

Pornind de la această bază teoretică, prezentată foarte sumar şi calitativ în cele de mai sus (ea poate fi adîncită, de exemplu, cu ajutorul lucrărilor [72], [76], [194], [204], [205]), se încearcă interpretarea spectrelor de absorbţie, urmărindu-se atribuirea fiecărui maxim observat unei anumite tranziţii posibile. Cunoscînd modul cum diferiţi factori influenţează energia tranziţiei, se pot utiliza spectrele de absorbţie pentru obţinerea de informaţii asupra stării ionului tranziţional în sticlă şi asupra unor particularităţi structurale ale acesteia. Utilizarea teoriei cîmpului

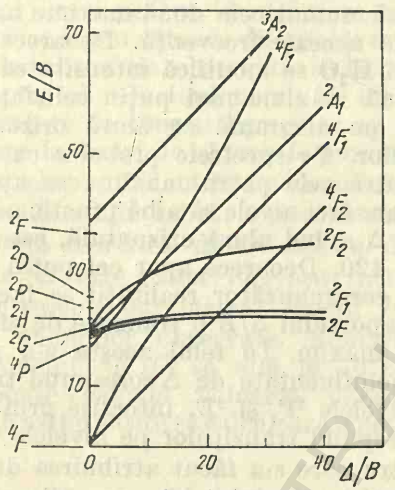


Fig. 120. — Diagrama nivelelor energetice pentru un ion d^3 (Cr^{3+}) [74].

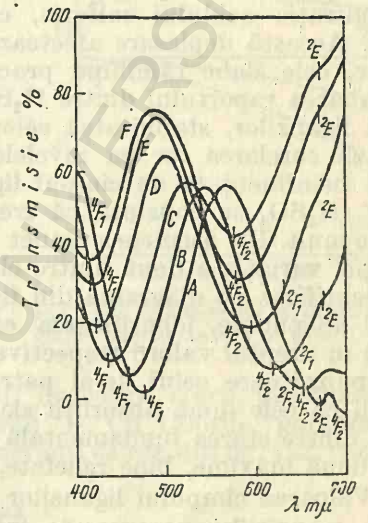


Fig. 121. — Spectrele de absorbţie ale cromului trivalent (0,0033M) într-un amestec de acid sulfuric şi apă:
A — 100% H_2SO_4; B — 80%; C — 60%; D — 40%; E — 20%; F — 0% H_2SO_4 (100% H_2O) [74].

liganzilor în domeniul sticlelor colorate este prezentă într-un număr încă mic de lucrări [74] — [76], [206]. Cu toate acestea, se poate deja afirma că ea aduce un progres vizibil în înţelegerea problemelor atît de complicate ale sticlelor colorate. Pe baza lucrărilor citate se prezintă mai jos cîteva dintre rezultatele obţinute.

Pentru urmărirea absorbţiei cromului trivalent în sticlele silico-calco-sodice se utilizează o diagramă pentru sistemele d^3 în coordinare octaedrică, cum este cea din figura 120, calculată de Tanabe şi Sugano (citaţi în [74]). Spre deosebire de diagrama din figura 118, nivelele ener-

getice se exprimă cu ajutorul parametrilor lui Racah, B şi C [76]. În figura 120 s-a luat ca unitate de energie parametrul Racah B, aşa încît pe ordonată se dă raportul E/B, iar pe abscisă Δ/B. Energia stării fundamentale $4F$ este luată ca origine pe ordonată. Utilizarea acestei diagrame este ilustrată cu ajutorul spectrelor de absorbţie a cromului trivalent în concentraţie constantă (0,0033 M) într-un amestec de H_2SO_4 şi H_2O în diferite proporţii (fig. 121). A fost ales acest amestec deoarece curba de absorbţie a cromului în concentraţie egală într-o sticlă silico-calco-sodică este practic identică cu cea a amestecului cu 80% H_2SO_4. Se poate constata că pentru diferite concentraţii ale H_2SO_4 curbele sînt foarte asemănătoare, avînd două maxime mai pronunţate, pe cel de energie mai joasă fiind suprapuse încă două maxime slabe. Pe măsură ce creşte concentraţia acidului sulfuric, curba se deplasează spre energiile mai joase. Această deplasare afectează însă numai cele două maxime mai reliefate, cele slabe rămînînd practic la aceeaşi frecvenţă. Deoarece prin schimbarea raportului dintre H_2SO_4 şi H_2O se modifică intensitatea cîmpului liganzilor, stabilitatea celor două maxime mai puţin reliefate sugerează corelarea lor cu nivelele de pe diagramă cu alură orizontală, adică neinfluenţate de cîmpul liganzilor. Pe spectrele probelor cu 80 şi 100% H_2SO_4 se constată că trei dintre cele patru maxime se apropie foarte mult. Un asemenea punct în care trei nivele să aibă practic aceeaşi energie, variaţia a două dintre ele cu Δ avînd alură orizontală, este uşor de identificat pe diagrama din figura 120. Deoarece apar cel puţin două astfel de puncte, identificarea celui corespunzător realităţii se face căutînd în dreptul valorii respective a raportului Δ/B o tranziţie de energie corespunzătoare celui de-al patrulea maxim. În felul acesta s-a putut stabili că cele două absorbţii slabe neinfluenţate de Δ corespund tranziţiilor dintre starea fundamentală şi nivelele $^2F_1$ şi ^2E, interzise prin spin. Cele două maxime, bine reliefate, corespund tranziţiilor pe nivelele $^4F_1$ şi $^4F_2$. Valoarea cîmpului liganzilor pentru care s-a făcut atribuirea de mai sus a tranziţiilor corespunde intersecţiei nivelului $^4F_2$ cu $^2F_1$ şi ^2E. Ţinînd seama, în sfîrşit, că această diagramă a fost calculată pentru coordinarea octaedrică a cromului, corespondenţa spectrelor experimentale cu ea constituie o dovadă că în aceste soluţii şi în sticla respectivă cromul este într-adevăr hexacoordinat. În felul acesta s-au putut stabili coordinarea ionului tranziţional în sticlă, intensitatea cîmpului liganzilor şi natura tranziţiilor ce au loc.

Un alt exemplu interesant de aplicare a teoriei cîmpului liganzilor la studiul sticlelor colorate îl constituie lucrarea lui Bingham şi Parke [206] referitoare la Mn^{2+}, ion cu configuraţia d^5. Autorii au folosit pentru interpretarea spectrelor diferitelor sticle cu Mn^{2+} diagrama din figura 122. Ionul Mn^{2+} liber are o stare fundamentală ^6S şi stările excitate cvadruplu degenerate ^4G, ^4P, ^4D şi ^4F.

În tabela 8 se prezintă energia acestor stări excitate ale ionului liber, exprimate cu ajutorul parametrilor Racah.

Pentru valorile $B_0 = 950\ cm^{-1}$ şi $C_0 = 3280\ cm^{-1}$ se constată o concordanţă satisfăcătoare între valorile calculate şi cele observate. Cînd ionul se află în cîmpul liganzilor, degenerarea orbitalelor este înlăturată şi apar cele zece nivele energetice, reprezentate în diagrama din figura 122, pentru care s-a luat raportul $C/B = 5{,}43$. Ea este oarecum simplificată, omiţîndu-se unele nivele prea slabe pentru a fi observate (nivelele dublu degenerate).

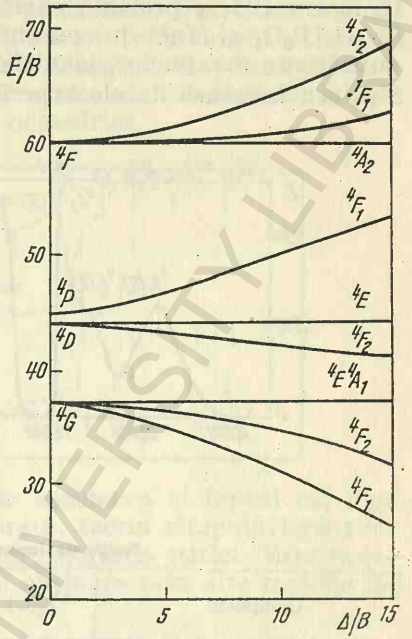


Fig. 122. — Diagrama nivelelor energetice pentru un ion d^5 (Mn^{2+}) (206).

Una dintre metodele utilizate de autorii citaţi pentru identificarea tranziţiilor corespunzătoare diferitelor maxime de absorbţie observate se bazează pe faptul că cele două nivele ^4E nu sînt influenţate de cîmpul liganzilor şi dau naştere la benzi de absorbţie puternice. Astfel ele pot fi identificate cu suficientă certitudine. Din tabela 8 se constată că diferenţa teoretică dintre aceste două nivele ^4E este exact $7B$, aşa încît se poate calcula parametrul Racah B pe baza energiilor observate. Remarcînd că nivelul ^4E (G) se află la $10\,B + 5C$ deasupra stării fundamentale, se poate calcula valoarea parametrului C. Cu valorile parametrilor Racah astfel găsite se calculează o nouă diagramă ca cea din fig. 122, (folosind

Tabela 8

Compararea energiilor relative calculate şi observate pentru ionul Mn^{2+} liber ($B_0 = 950\ cm^{-1}$; $C_0 = 3280\ cm^{-1}$)

Starea	Separarea faţă de starea fundamentală ^6S	Observat cm^{-1}	Calculat cm^{-1}	Diferenţă cm^{-1}
^4G	$10\,B + 5C$	26,850	25,900	−950
^4P	$7\,B + 7\,C$	29,200	29,610	410
^4D	$17\,B + 5\,C$	32,340	32,550	210
^4F	$22\,B + 7\,C$	43,620	43,860	240

un calcul matriceal [76], [206]). Pe această nouă diagramă se alege o valoare a lui Δ care să dea o corespondenţă cît mai bună cu celelalte energii observate în spectru. Astfel au fost obţinute valorile teoretice ale tranziţiilor cu o abatere de cel mult 3—4%, care, probabil, este determinată şi de posibilităţile limitate de rezoluţie a benzilor de absorbţie.

În figura 123 se prezintă curba de absorbţie a unei sticle de compoziţia $3K_2O.7P_2O_5$ şi Mn^{2+} în concentraţie de 10% molare, cu tranziţiile corespunzătoare maximelor, identificate aşa cum s-a arătat mai sus. În tabela 9 se centralizează datele experimentale obţinute în lucrarea [206] pentru

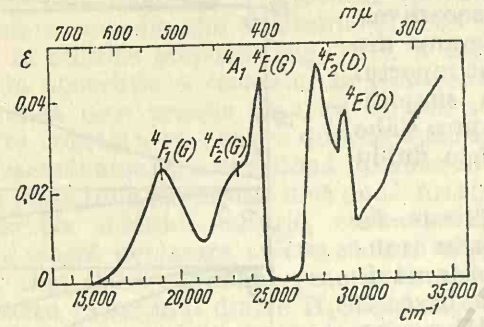


Fig. 123. — Identificarea tranziţiilor pe curba de absorbţie a (Mn^{2+}) într-o sticlă de compoziţia $3K_2O.7P_2O_5$ [206].

Tabela 9

Poziţia maximelor observate şi atribuirea tranziţiilor

Compusul	$^4T_1(G)$	$^4T_2(G)$	$^4A_1, ^4E(G)$	$^4T_2(D)$	$^4E(D)$	Δ
Zn_2SiO_4:Mn(1%)	21,30	23,0	23,60	—	—	4,4
MnF_2	19,44	23,5	25,50	28,25	30,23	8,4
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	18,80	22,9	24,90	27,90	29,70	8,3
3 $K_2O.7P_2O_5$:10	19,20	23,5	24,80	28,00	29,60	7,4
3 $Na_2O.7P_2O_5$:10	19,50	23,3	24,60	28,00	30,00	7,1
$CaO.P_2O_5$:10	20,00	—	24,40	28,10	28,90	6,4
$Na_2O.4B_2O_3$:5	19,30	—	24,30	27,50	28,70	6,8
3 $K_2O.7SiO_2$:2	21,30	22,9	23,60	26,20	28,00	4,5
3 $Na_2O.7$ SiO_2 :2	21,30	23,1	23,60	26,60	28,00	4,1

sticle fosfatice, boratice şi silicatice, ca şi pentru Zn_2SiO_4, MnF_2 şi $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ cristaline. Se constată că intensitatea cîmpului liganzilor Δ variază destul de mult, scăzînd de la sticlele fosfatice şi boratice către cele silicatice. Pe această bază s-a bănuit că în sticlele silicatice Mn^{2+} are altă coordinare decît în cele fosfatice şi boratice. Pentru lămurirea acestei probleme au fost utilizate pentru comparaţie spectrele unor substanţe

în care coordinarea Mn^{2+} a fost determinată pe alte căi. Un sistem comod de comparare a spectrelor se prezintă în figura 124, din care rezultă suficient de convingător că în sticlele fosfatice Mn^{2+} coordinează octaedric, iar în cele silicatice tetraedric. Valorile apropiate ale lui Δ indică faptul că și în sticlele boratice coordinarea este tot octaedrică.

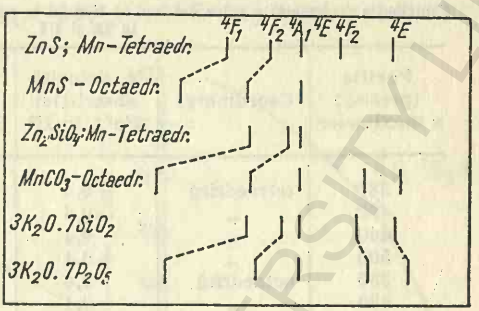


Fig. 124. — Compararea spectrelor de absorbție ale Mn^{2+} în diferite substanțe în vederea stabilirii coordinării.

Datele prezentate pun în evidență de asemenea și faptul că, deși baza teoretică este suficient de bine elaborată, teoria cîmpului liganzilor nu poate rezolva toate problemele legate de colorarea sticlei. Este necesară de obicei corelarea rezultatelor cu cele obținute prin alte metode de cercetare a structurii sticlei.

Posibilitățile limitate ale teoriei cîmpului liganzilor, utilizate izolat, apar și mai evidente în cazul fierului, a cărui acțiune colorantă în sticle prezintă un interes tehnologic atît de mare. Este vorba tot de un ion d^5 (Fe^{3+}), așa încît nivelele energetice au același aspect ca și la Mn^{2+}. Spre deosebire de alte sisteme (toate cu excepția sistemelor d^5 și d^{10}), în care, după acțiunea stabilizatoare a cîmpului liganzilor, manifestată prin scăderea energiei stării fundamentale, se poate recunoaște coordonarea mai stabilă (octaedrică sau tetraedrică), în sistemele d^5 starea fundamentală nu este sensibilă la cîmpul liganzilor, așa încît pe această bază nu se poate obține nici o informație asupra coordinării. În plus, o parte din tranzițiile posibile, ^4E (G) $^4A_1$ și $^4E(D)$, sînt comune ambelor coordinări, iar faptul că, în principiu, în cazul coordinării tetraedrice intensitatea absorbției este mai mare nu ajută prea mult. În afară de cele două tranziții comune au mai fost identificate absorbțiile corespunzătoare tranzițiilor $^4F_1$ (G) și $^4F_2$ (G), care însă se plasează în domeniul de energii joase al spectrului, unde se face simțită prelungirea maximului de absorbție în IR a ionului feros, lărgit mult datorită efectului Jahn-Teller, așa încît de obicei sînt foarte slab vizibile. La acestea se adaugă și faptul că în domeniul de energii înalte al spectrului se face simțită influența maximului puternic din UV apropiat, corespunzător tranziției de transfer de sarcină datorat ionului Fe^{3+}.

În tabela 10 se prezintă rezultatele unei încercări interesante [74] de a calcula, pe baza considerațiilor expuse mai sus, contribuțiile maximelor de absorbție în IR și UV ale celor doi ioni ai fierului la realizarea co-

eficientului de extincție observat pentru frecvențele tranzițiilor indicate mai înainte. Se constată că, atît în coordinarea octaedrică, cît și în cea tetraedrică, contribuția absorbțiilor în IR și UV este deosebit de mare. Frecven-

Tabela 10

Contribuția (calculată) a celor doi ioni ai fierului la realizarea maximelor de absorbție în IR și UV

Poziția (prezisă) a maximelor	Coordinarea	ε datorită absorbției Fe^{2+} în IR	ε datorită absorbției Fe^{3+} în UV	ε total obs. pentru Fe^{3+}
380	tetraedrică	0,4	1,0	2,2
430	„	0,4	0,054	0,75
440	„	0,4	0,038	0,77
500	„	0,4	0,001	—
380	octaedrică	0,4	1,0	2,2
430	„	0,4	0,054	0,75
570	„	2,4	0,0001	0,77
735	„	14,7	—	—

țele tranzițiilor de energie mai joasă pot fi complet acoperite, devenind neobservabile. În felul acesta se explică aspectul general al curbei de absorbție a sticlei silico-sodice cu diferite conținuturi de fier, exprimat ca Fe_2O_3 (fig. 125). Coordinarea fierului nu poate fi însă precizată pe această cale. Orientativ, pe baza vechiului criteriu cristalo-chimic al raportului dintre raza cationului și cea a anionului, se poate stabili că ar trebui să fie

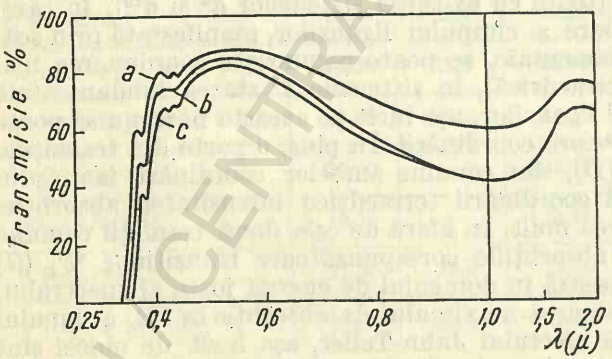


Fig. 125.— Absorbția spectrală a sticlelor silico-sodice cu diferite conținuturi în Fe_2O_3: *a* — 0,496 % Fe_2O_3; *b* — 0,769 % Fe_2O_3; *c* — 1,007 % Fe_2O_3 [74].

preferată coordinarea octaedrică, fără a putea însă exclude posibilitatea coordinării tetraedrice [74], [207].

Un alt exemplu de utilizare a teoriei cîmpului liganzilor, de data aceasta pentru interpretarea colorării sticlelor cu Cu^{2+}, se datorește lui Cristea [198]. Cu^{2+} este un ion cu configurație d^9, așa încît starea nivelelor energetice în cîmpul liganzilor se reprezintă printr-o diagramă foarte

simplă (fig. 126), fiind posibilă numai tranziția $d_\varepsilon^6 d_\gamma^3 \rightarrow d_\varepsilon^5 d_\gamma^4$. În sticlele din sistemul B_2O_3—P_2O_5—Na_2O studiate, coordinarea cuprului este 6, octaedrul avînd o formă alungită. Se observă în toate sticlele o singură bandă largă, datorită efectului Jahn-Teller. Banda este asimetrică și uneori prezintă chiar o structură fină.

Variația lungimii de undă corespunzătoare maximului absorbție în funcție de compoziție (fig. 127) poate fi înțeleasă cu ajutorul relației

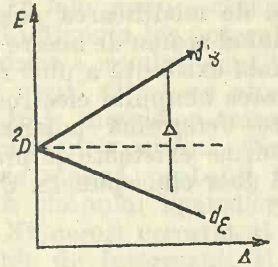


Fig. 126. — Diagrama nivelelor energetice ale unui ion d^9 (Cu^{2+}) [76].

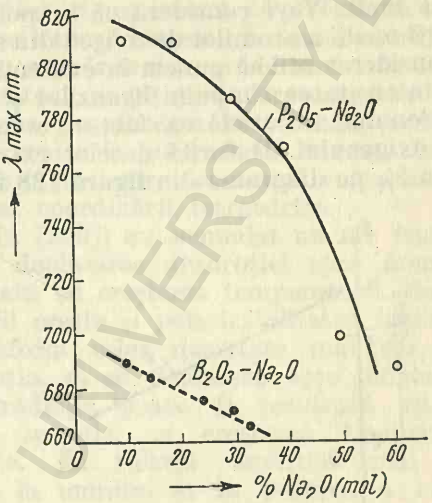


Fig. 127. — Variația lungimii de undă corespunzătoare maximului absorbției datorită Cu^{2+} în funcție de concentrația oxidului de sodiu în sticlele fosfatice și boratice [198].

(109). O dată cu creșterea concentrației oxizilor alcalini crește și proporția de oxigeni nepuntați, cu polarizabilitate mai mare, respectiv q mai mare, iar R scade. Ca urmare, crescînd Δ, maximul absorbției se deplasează spre lungimi de undă mai mici. Aceeași figură arată că Δ este, în general, mult mai mare în cazul sticlelor cu B_2O_3 decît în cazul celor cu P_2O_5, fapt ce se poate corela cu valoarea mai mare a cîmpului electrostatic al P^{5+} față de cel al B^{3+}. În cazul sticlelor ternare se observă o creștere sensibilă a coeficientului de extincție, ceea ce se poate explica prin creșterea asimetriei cîmpului liganzilor, care, provocînd o „amestecare" mai avansată a orbitalelor d cu p, micșorează aplicabilitatea regulii lui Laporte.

Cele cîteva rezultate prezentate mai sus, care pot fi completate cu cele din lucrarea [76], arată perspectivele deosebit de interesante ce se deschid în ceea ce privește interpretarea spectrelor de absorbție în vizibil ale sticlelor. Trebuie subliniat însă încă o dată că folosirea acestei metode în domeniul sticlei este extrem de recentă nefiind explorate toate posibilitățile ei.

Se pare că s-ar putea obține un important progres în înțelegerea influenței compoziției asupra culorii obținute cu același ion tranzițional prin acumularea de date asupra factorilor care determină intensitatea cîmpului liganzilor în sticlă. Ținînd seama că în sticlele oxidice obișnu-

ite ligandul este oxigenul, pare normal ca atenţia să se îndrepte asupra modului cum variază proprietăţile acestuia cu compoziţia. Se ştie că Weyl [208] a reuşit să explice numeroase fenomene legate de culoarea sticlelor, urmărind modul cum diferiţi componenţi ai sticlei influenţează polarizabilitatea oxigenului. Unul dintre factorii importanţi în acest sens îl constituie intensitatea cîmpului electrostatic al cationilor legaţi de atomii de oxigen nepuntaţi. Modificarea polarizabilităţii atomilor de oxigen nepuntaţi se reflectă asupra proprietăţilor sticlei în întregul ei, aşa încît Weyl consideră că se poate vorbi de modificarea polarizabilităţii medii a atomilor de oxigen din sticlă. Ţinînd seama de aceste date, am considerat util să punem în evidenţă eventuala existenţă a unei relaţii între intensitatea cîmpului liganzilor şi intensitatea cîmpului electrostatic al cationului din sticlă ca factor esenţial care determină polarizabilitatea oxigenului. Datorită datelor extrem de puţine existente în prezent (tabela 9), pe diagrama din figura 128 figurează doar cinci puncte. Cu tot

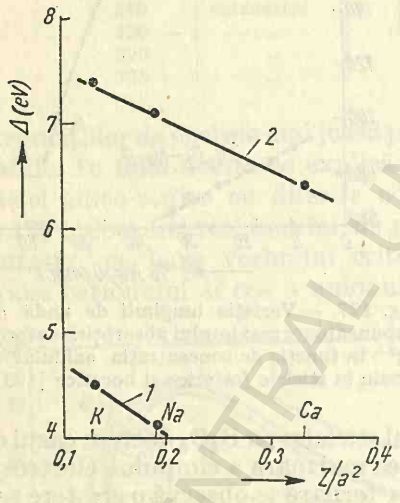


Fig. 128. — Corelarea intensităţii cîmpului liganzilor cu intensitatea cîmpului electrostatic al cationilor:
1 — sticle silicatice; *2* — sticle fosfatice.

caracterul orientativ al acestei diagrame, iese în evidenţă cu deosebită claritate variaţia sensibilă a cîmpului liganzilor atît în sticlele fosfatice, cît şi în cele silicatice, în funcţie de cîmpul electrostatic al cationilor, respectiv de polarizabilitatea oxigenului. În principiu, cînd polarizabilitatea oxigenului creşte, se amplifică şi intensitatea cîmpului liganzilor. Se constată de asemenea influenţa elementului formator de reţea.

Trebuie remarcată concordanţa acestor date cu cele prezentate în figura 127 şi de asemenea cu interdependenţa exprimată prin relaţia (109).

Aceste constatări pot fi înţelese, în primă aproximaţie, imaginîndu-ne modul cum se integrează ionul tranziţional în structura sticlei. Dependenţa puternică a cîmpului liganzilor de cîmpul electrostatic al cationilor sugerează o apropiere structurală a celor doi ioni. Ţinînd seama că toate

„proeminenţele" elementelor structurale polimere sînt constituite din cationi alcalini sau alcalino-teroşi care tind să-şi completeze coordinarea normală, este probabil că majoritatea atomilor de oxigen din poliedrul ionului tranziţional fac parte în acelaşi timp şi din poliedrele de coordinare ale cationilor alcalini sau alcalino-teroşi prezenţi în sticlă. Probabilitatea ca un atom de oxigen din poliedrul de coordinare al ionului tranziţional să fie legat direct de elementul formator de reţea pare să fie în general mică şi scade o dată cu creşterea concentraţiei modificatorilor de reţea. În felul acesta, cationii modificatori acţionează direct asupra liganzilor şi influenţa lor puternică devine lesne de înţeles. În cazul coordinării tetraedrice a ionului tranziţional, un număr mai mare de atomi de oxigen pot fi legaţi direct cu atomii formatori de reţea, deoarece se ştie că şi tetraedrele metalelor tranziţionale se pot integra în reţeaua polimeră, legîndu-se prin vîrfuri. Cîmpul electrostatic puternic al formatorilor de reţea se adaugă, probabil, la ceilalţi factori care determină valoarea mai mică a cîmpului liganzilor în cazul coordinării tetraedrice.

Numeroşi cercetători (citaţi în [209]) au semnalat un alt fenomen deosebit de interesant, şi anume deplasarea absorbţiei spre domeniul lungimilor de undă mai mari o dată cu creşterea temperaturii. Se ştie că paralel cu creşterea temperaturii creşte şi polarizabilitatea ionilor de oxigen (a liganzilor), aşa încît, conform celor discutate mai sus, Δ ar trebui să crească şi deci absorbţia să se deplaseze spre lungimi de undă mai mici. Aparenta contradicţie poate fi rezolvată cu ajutorul relaţiei (109). După cum se ştie, cu creşterea temperaturii cresc şi distanţele interatomice. În relaţia amintită mai sus, distanţa ion-ligand (R) intervine la numitor şi la puterea a cincea. Este deci probabil că influenţa acestui factor este mult mai mare decît a factorului q, care ţine seama de mărimea dipolului indus prin polarizare şi care intervine la numărător şi la puterea întîi. Ca urmare, cu creşterea temperaturii Δ scade şi absorbţia se deplasează spre roşu.

Discuţia purtată mai sus scoate în evidenţă o serie de probleme complexe ale sticlelor colorate, a căror rezolvare o aşteptăm în viitor. Remarcăm că, spre deosebire de soluţii, în sticle ligandul este practic acelaşi. Seria spectrochimică a liganzilor (seria lui Ţuşida), cu ajutorul căreia se discută multe din particularităţile spectrelor de absorbţie în vizibil, trebuie înlocuită în cazul sticlelor printr-o regulă care să exprime variaţia cîmpului poliedrelor de oxigen în funcţie de compoziţie. Cele arătate mai sus ar putea constitui o cale de început în acest sens.

5.4. Absorbţia luminii prin transfer de sarcină

Transferul de electroni datorită absorbţiei unor fotoni energici este o proprietate generală a solidelor, inclusiv a celor în stare vitroasă. În cadrul acestui capitol, fenomenul prezintă interes datorită atît absorbţiei în UV pe care o determină, cît şi influenţei pe care o exercită pînă în

domeniul vizibil al spectrului. Desigur este interesant de stabilit în ce măsură transferul de sarcină se produce şi este dependent de compoziţia de bază a sticlei. În acest scop, numeroase studii s-au referit la sticle simple pe bază de SiO_2, B_2O_3, P_2O_5 sau sticle binare şi ternare cu oxizi alcalini şi alcalino-teroşi. Absorbţia prin transfer de sarcină a acestor sticle a fost explicată de către Stevels (citat în [210]) prin analogie cu procesul, mai bine studiat, din halogenurile alcaline cristaline. În aceste substanţe, transferul electronului se face de la un halogen la o stare excitată. Energia necesară transferului poate fi dedusă din relaţia

$$h\nu = E_{hal} + M - \varphi_{pol}, \qquad (110)$$

în care E_{hal} exprimă afinitatea halogenului pentru electroni, M energia necesară pentru învingerea atracţiei coulombiene, iar φ_{pol} energia cîştigată prin dispariţia polarizării ionilor înconjurători. Făcînd unele simplificări, pentru KCl se obţine drept limită a absorbţiei în UV 9,4eV (respectiv 1 310 Å). Ţinînd seama de particularităţile structurale cunoscute, teoria poate fi aplicată şi la sticle. Se consideră deci că absorbţia se datoreşte transferului unui electron de la un oxigen la o stare excitată. La energia corespunzătoare acestui transfer se observă în spectrul înregistrat o limită netă a domeniului în care absorbţia este totală. De obicei limita este înclinată, absorbţia crescînd în general repede cu scăderea lungimii de undă. Energia corespunzătoare limitei depinde de concentraţia atomilor de oxigen puntaţi, crescînd o dată cu creşterea ei. În felul acesta se poate înţelege buna transmisie în UV a sticlelor unare pure şi se poate interpreta influenţa modificatorilor de reţea care determină uşoara deplasare a limitei spre energii mai mici.

Aceste idei sînt sprijinite de rezultatele obţinute de McSwain şi alţii [208], dar sînt energic contrazise de Smith şi Cohen [210], care consideră că absorbţia atribuită tranziţiei electronilor de la atomii de oxigen nepuntaţi la o stare excitată se datoreşte de fapt unor urme de impurităţi (de exemplu 8 ppm fier sau chiar mai puţin).

Probabil că ideile lui Stevels reprezintă totuşi calea corectă spre înţelegerea absorbţiei în UV a sticlelor, care se observă chiar în cazul probelor de înaltă puritate [210], începînd de la circa 5,4 eV. Un argument puternic în acest sens este adus de Galant şi Karapetian [211] care, pe baza datelor experimentale şi a unui calcul aproximativ, au construit diagramele energetice ale sticlei de SiO_2 (fig. 129 *a*) şi a unei sticle silico-alcaline (fig. 129*b*) lipsite de impurităţi. Nivelele $3d\gamma$ corespunzătoare legăturilor π delocalizate din reţeaua bioxidului de siliciu vitros pur sînt separate de nivelele $3d\varepsilon$ printr-o energie de circa 8,2eV. În prezenţa ionilor alcalini în reţea apar legături π localizate ($Si{-}O^{-}R^{+}$) ceea ce corespunde unei scindări a nivelelor $3d_\gamma$ aşa încît diferenţa faţă de nivelele $3d_\varepsilon$ corespunzătoare stării excitate scade la circa 6,1eV, depinzînd de natura cationului alcalin. Trecerea unor electroni pe nivelele $3d_\varepsilon$ conduce la apariţia unor lacune (vacanţe de electroni) pe nivelul 4 (fig. 129*b*) care permit absorbţia în domeniul vizibil (de exemplu, circa

2eV) conducînd la colorarea sticlelor. Pentru sticlele produse în condiţii normale, prezenţa inevitabilă a impurităţilor metalice este determinantă pentru limita domeniului de absorbţie în UV.

În general este deci vorba de transferul unui electron de la un ligand la un ion metalic sau, mai bine zis, pe o orbitală moleculară, concentrată în special pe metal. Mecanismul poate fi ilustrat prin schema din figura 130, care reprezintă starea excitată. Transferul poate avea loc şi în sens invers dacă metalul se află în mod normal într-o stare energetică mai joasă. Sensul tranziţiei depinde de relaţiile de oxidoreducere dintre metal şi ligand, sau, cu alte cuvinte, de raportul dintre caracterul donor sau acceptor al celor doi parteneri. În cazul sticlelor oxidice, caracterul donor al oxigenului conduce practic la un sens unic al transferului de electroni. Cel mai frecvent, electronul deplasat în timpul tranziţiei se întoarce în poziţia iniţială, aşa încît nu are loc o reacţie chimică. Există însă şi cazuri cînd tranziţia este urmată de formarea unor radicali liberi, producîndu-se reacţii fotochimice cu modificarea valenţei ionului central [72].

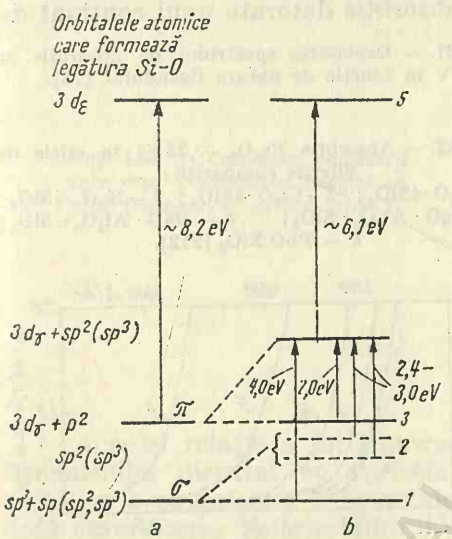


Fig. 129. — Schema nivelelor energetice într-o sticlă de SiO_2 (*a*) şi în sticlele silico-alcaline (*b*) lipsite de impurităţi [211].

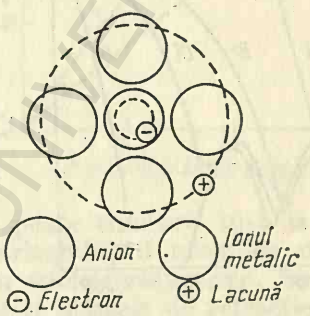


Fig. 130. — Mecanismul transferului de sarcini de la ligand la ionul central [212].

Un alt tip de tranziţie constă în transferul unui electron între ionii cu diferite stări de valenţă ale aceluiaşi atom[212] sau între diferite specii de atomi cu valenţa variabilă, prezenţi simultan în sticlă. Pe asemenea transferuri de electroni reversibile sau nereversibile, se bazează sticlele fotosensibile de diferite tipuri studiate în ultimii ani.

Deşi se pare că teoria cîmpului liganzilor nu are suficiente resurse pentru a trata în mod corespunzător şi acest tip de tranziţii electronice [212], au fost puse în evidenţă o serie de regularităţi, care pot fi totuşi discutate pe baza cunoştinţelor generale existente.

Astfel, banda de absorbţie datorită transferului de sarcină se deplasează spre lungimi de undă mai mari o dată cu creşterea uşurinţei de oxidare (scăderea afinităţii faţă de electroni) a ligandului. Exemplul clasic este deplasarea spectrului de absorbţie al complexului $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, în care X reprezintă un ion de halogen (fig. 131). În cazul complexului cu iod, benzile datorate transferului de sarcină maschează destul de mult chiar şi tranziţiile d—d din vizibil. Aşa cum s-a menţionat mai înainte, un efect de mascare a tranziţiilor d—d asemănător îl are în sticle fierul. În figura 132 se prezintă curbele de absorbţie datorate unui conţinut de

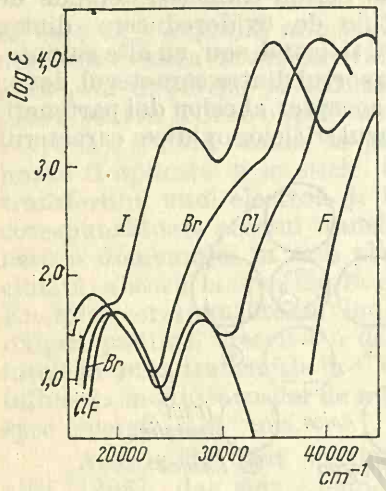
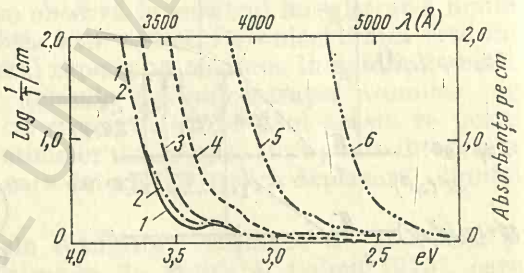


Fig. 131. — Deplasarea spectrului de absorbţie în UV în funcţie de natura ligandului [72].

Fig. 132. — Absorbţia Fe_2O_3 (0,25%) în sticle de diferite compoziţii:
1 — $Na_2O \cdot 4SiO_2$; *2* — $Cs_2O \cdot 4SiO_2$; *3* — $K_2O \cdot 4SiO_2$;
4 — $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; *5* — $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$;
6 — $PbO.SiO_2$ [212].



0,25% Fe_2O_3 în sticle de diferite compoziţii, obţinute de Turner [212]. Sticlele fiind oxidice, deci ligandul comun, este interesant de înţeles cauza care determină deplasarea benzilor de absorbţie către domeniul vizibil. Autorul a avut ideea să folosească un model excitonic al transferului de electroni, în care se corelează energia necesară pentru separarea unui electron de lacuna respectivă cu atracţia lor coulombiană într-un mediu dielectric. Relaţia care exprimă interacţiunea respectivă este $V = -e^2/\varepsilon_r R$, în care e este sarcina, R raza electronului, respectiv a lacunei, iar ε_r permitivitatea mediului, care acţionează în sensul reducerii atracţiei coulombiene [213]. Pentru a se evita dificultăţile în alegerea unei valori pentru ε_r s-a folosit cunoscuta relaţie a lui Maxwell, înlocuindu-se permitivitatea cu n_D^2, care se poate măsura comod la sticle. Considerîndu-se e şi R constante, s-a încercat corelarea deplasării absorbţiei în diferite sticle către domeniul vizibil cu variaţia raportului $\frac{1}{n_D^2}$, ambele exprimate în procente faţă de valorile sticlei silico-sodice. S-a constatat o corespondenţă neaşteptat de bună între variaţiile procentuale ale celor două mărimi faţă de numărul mic de parametri luaţi în considerare. Această

corespondenţă este pusă în evidenţă de curba *1* din figura 133, trasată cu datele prezentate de Turner [212]. El subliniază această legătură între deplasarea spre roşu a benzii de absorbţie datorită transferului de sarcină o dată cu creşterea indicelui de refracţie, fără a aprofunda însă corelaţia. Ea este pusă în evidenţă într-un mod mai direct de curba *2* din figura 132, trasată de noi pe baza aceloraşi date.

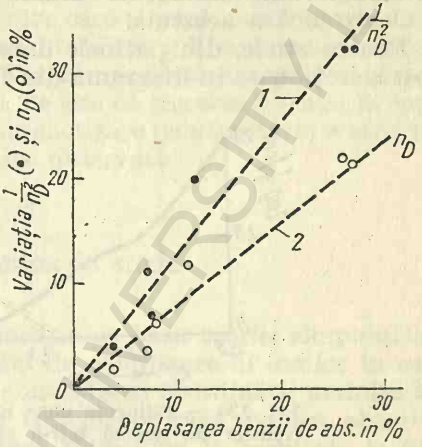


Fig. 133. — Corelarea deplasării spre roşu a absorbţiei fierului cu $1/n_D^2$ (curba *1*) şi cu n_D(curba *2*).

Aceeaşi relaţie a lui Maxwell ne poate conduce însă la corelarea fenomenului discutat cu variaţia polarizabilităţii atomilor de oxigen, adică cu o proprietate a ligandului din sticlele respective. Se ştie că o dată cu creşterea polarizabilităţii creşte şi indicele de refracţie şi atunci substratul corelaţiei de mai sus apare mai clar. Despre corelaţia dintre polarizabilitatea atomilor de oxigen şi cîmpul electrostatic al cationilor prezenţi s-a mai vorbit. Aici trebuie să adăugăm că o dată cu creşterea polarizabilităţii creşte şi uşurinţa de oxidare a oxigenului, sau, altfel exprimat, scade afinitatea pentru electroni a atomilor de oxigen liganzi. În felul acesta, pe o cale ocolită datorită naturii datelor experimentale disponibile, ajungem la constatarea că în sticle variaţia uşurinţei de oxidare a ligandului are aceeaşi influenţă ca şi în complecşii care au putut fi studiaţi mai amănunţit.

Este demn de remarcat faptul că luarea în considerare a polarizabilităţii în modul indicat de Weyl [7], [208] în lucrările sale permite de cele mai multe ori înţelegerea corectă a fenomenelor care au loc în sticle, dovedindu-şi utilitatea ca o primă aproximaţie atunci cînd cunoaşterea naturii legăturilor chimice şi teoria cîmpului liganzilor nu au adus încă precizări suficiente. În cazul discutat mai sus, creşterea polarizabilităţii ligandului sugerează creşterea deformării învelişului electronic al oxigenului către ionul central şi deci scăderea barierei energetice care se opune transferului electronului de la ligand la ionul central, o explicaţie logică, uşor de acceptat, a deplasării spre roşu a absorbţiei. Pentru ilustrarea

acestui fenomen şi a interpretării prezentate pot fi folosite şi datele din lucrarea lui McSwain şi colab. [209] şi a lui Smith şi Cohen [210].

Trecînd la cazul cînd proprietăţile ligandului rămîn neschimbate, dar variază natura ionului activ în UV, întîlnim o altă constatare generală, de data aceasta mai puţin conturată, că benzile datorate transferului de sarcină se deplasează spre lungimile de undă mai mari o dată cu creşterea caracterului oxidant al ionului [72], fenomenul depinzînd de structura electronică a acestuia.

Pentru sticle, din puţinele date sistematice existente [210] , [212] au fost selecţionate în diagrama din figura 134 cele care indică în condiţii

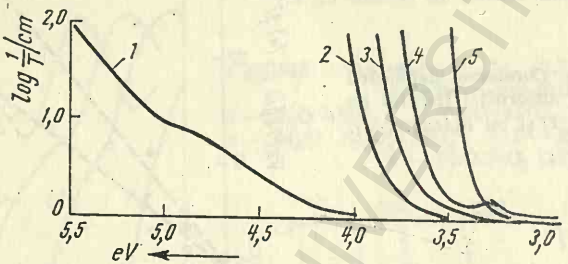


Fig. 134. — Influenţa unor ioni asupra absorbţiei prin transfer de sarcină într-o sticlă silico-sodică (79,47% SiO_2 + 20,53% Na_2O):
1 — sticlă pură; *2* — cu TiO_2; *3* — cu CuO; *4* — cu Fe_2O_3; *5* — cu CeO_2 [210], [212].

comparabile influenţa cîtorva ioni asupra absorbţiei prin transfer de sarcină într-o sticlă silico-sodică (79,47% SiO_2 + 20,53% Na_2O). O primă constatare este faptul că toţi ionii experimentaţi produc o puternică intensificare a absorbţiei în UV apropiat. Se remarcă apoi ordinea, diferită faţă de cea din seria respectivă, a energiilor necesare transferului de sarcină în prezenţa ionilor tranziţionali. În cazul ionilor bivalenţi, afinitatea pentru un electron d în cadrul unei reacţii $M^{2+}(d^n) + e \rightarrow M^{+}(d^{n+1})$ creşte de la Ti^{2+} la Fe^{2+}, la Cu^{2+} fiind maximă [72]. Modificarea ordinii se datoreşte, probabil, faptului că în sticla studiată fierul era prezent ca Fe^{3+}, cu afinitate mai mare pentru electroni. În felul acesta se pare că regula semnalată mai sus este valabilă şi în sticle, deplasarea absorbţiei spre energii mai mici crescînd o dată cu creşterea caracterului oxidant al ionului în cauză.

Este locul să remarcăm energia mică necesară transferului de sarcină în cazul ceriului, ceea ce explică utilizarea lui frecventă pentru realizarea unor reacţii de oxidoreducere fotochimică în sticle sub influenţa luminii albe obişnuite, cu o componentă ultravioletă redusă. Cîteva asemenea reacţii fotochimice vor fi discutate mai tîrziu.

Puţinele date cu privire la sticle prezentate mai sus permit totuşi stabilirea faptului deosebit de important că regularităţile observate în

celelalte domenii ale chimiei pot fi extinse şi asupra substanţelor în stare vitroasă, cu luarea în considerare a unor condiţii specifice.

În încheierea prezentării absorbţiei prin transfer de sarcină în sticle trebuie amintit şi fenomenul interesant descoperit şi studiat de Ooka şi Kishii. Este vorba de faptul că iradierea îndelungată cu UV a unor sticle silico-boro-alcaline determină apariţia în acestea a unor tensiuni interne atribuite modificărilor structurale determinate de radiaţii. Autorii au propus o serie de mecanisme [43], printre care şi unul bazat pe un transfer de sarcină de la un atom de oxigen pe o orbitală p liberă a unui atom de bor vecin. În felul acesta se creează o legătură donor acceptoare care modifică coordinarea borului de la 3 la 4. Se ştie că trecerea borului la coordinarea tetraedrică este însoţită de o compactizare (contractare) a structurii, care ar putea explica efectele mecanice observate.

5.5. Echilibrele redox în sticle

Interpretarea spectrelor de absorbţie pe baza teoriei cîmpului liganzilor este corelată totdeauna cu modul de coordinare al ionilor în cauză. Aşa cum s-a arătat în secţiunea 5.3, cunoaşterea coordinării permite identificarea cu precizie satisfăcătoare a tranziţiilor care explică absorbţiile observate. Operaţia inversă nu conduce totdeauna la rezultate la fel de satisfăcătoare. Una dintre căile care permit de multe ori rezolvarea problemei constă în stabilirea stării de valenţă a ionilor tranziţionali.

Prin studierea compuşilor puri ai metalelor tranziţionale cu ajutorul metodelor structurale clasice s-a putut stabili că, în general, oxizii superiori prezintă o coordinare tetraedrică, pe cînd oxizii în care valenţa metalului e mai mică decît patru coordinează octaedric [72]. Această regulă, care nu are un caracter prea general, se explică, probabil, prin creşterea caracterului covalent al legăturilor o dată cu: a) creşterea valenţei ionului tranziţional şi b) creşterea electronegativităţii lui (în aceeaşi serie). Caracterul covalent al legăturii este influenţat şi de polarizabilitatea ligandului, crescînd o dată cu aceasta. Delocalizarea electronilor d o dată cu cresterea valenţei ionului este confirmată prin diferite metode experimentale [72]. Se pare că în acelaşi sens se face simţită şi creşterea unei componente π a legăturii chimice.

Şi din punct de vedere cristalochimic preferinţa oxizilor superiori pentru coordinarea tetraedrică poate fi înţeleasă dacă se ţine seama că cu creşterea valenţei scade raza ionului respectiv şi creşte capacitatea lui de polarizare.

O acţiune stabilizatoare diferenţiată în funcţie de valenţă se manifestă şi din partea cîmpului liganzilor. Se ştie că energiile orbitalelor d_ε şi d_γ faţă de energia medie a unui electron d într-un cîmp octaedric sînt $\frac{2}{5}\Delta$,

respectiv $\frac{3}{5}\Delta$, aşa încît pot fi deduse pe baza valorilor Δ obţinute spectroscopic. Dacă starea fundamentală corespunde configuraţiei $(d_\varepsilon)^p(d_\gamma)^q$, atunci în cîmp octaedric energia cîmpului liganzilor se exprimă prin $\left(-\frac{2}{5}p+\frac{3}{5}q\right)\Delta$. Datorită aşezării preferenţiale a electronilor pe nivelele cele mai joase (adică d_ε), această relaţie poate constitui în primă aproximaţie o măsură a stabilizării unei anumite coordinări, ea indicînd cu cît scade energia nivelelor d_ε faţă de nivelul stării fundamentale a ionului liber. Evident va fi mai stabil ionul în care nivelele d_ε se află mai jos. În tabela 11 se prezintă valorile expresiei de mai sus în funcţie de numărul de electroni d ai ionului pentru coordinarea octaedrică şi tetraedrică.

Tabela 11

Stabilizarea coordinării datorită cîmpului liganzilor

Numărul de electroni d	Coordinare octaedrică	Coordinare tetraedrică
1,6	$-2/5\Delta$	$-3/5\Delta$
2,7	$-4/5\Delta$	$-6/5\Delta$
3,8	$-6/5\Delta$	$-4/5\Delta$
4,9	$-3/5\Delta$	$-2/5\Delta$
0,5, 10	0	0

Este evident că prin cunoaşterea numărului de electroni d (respectiv a valenţei) se pot obţine indicaţii preţioase asupra probabilităţii de a întîlni o anumită coordinare a ionului respectiv.

Un exemplu interesant, care arată atît valabilitatea, cît şi limitele criteriului discutat mai sus, îl constituie spinelii formaţi din ionii aceluiaşi metal. După cum se ştie, în spineli o treime din ionii metalici sînt înconjuraţi tetraedric, iar restul octaedric. În spinelii normali, ionii bivalenţi ocupă spaţiile tetraedrice şi cei trivalenţi spaţiile octaedrice, pe cînd în cei inverşi ionii trivalenţi ocupă spaţiile tetraedrice şi jumătate din cele octaedrice, pe cînd ionii bivalenţi restul de spaţii octaedrice. În cazul Mn_3O_4, care are structură spinelică normală, Mn^{3+}, adică d^4, fiind sensibil la cîmpul liganzilor, ocupă spaţiile octaedrice care-i asigură stabilitate maximă (vezi tabela 11), pe cînd Mn^{2+} (d^5), insensibil la cîmpul liganzilor, ocupă spaţiile tetraedrice. Fe_3O_4 este un spinel invers, deoarece Fe^{2+} (d^6) este sensibil la cîmpul liganzilor, pe cînd Fe^{3+} (d^5) nu.

Ca urmare, ionul d^5, indiferent la cîmpul liganzilor, ocupă majoritatea spaţiilor (cele tetraedrice şi jumătate din cele octaedrice), pe cînd ionul d^6 (Fe^{2+}), deşi preferă coordinarea tetraedrică, ocupă restul de spaţii

octaedrice, situații în care diferența mai redusă dintre nivelele energetice ale celor doi ioni asigură o stabilitate mai bună a ansamblului.

Asemenea situații complexe de echilibru între stări de oxidare diferite sau coordinări diferite ale ionilor de aceeași valență se întîlnesc frecvent și în sticlele colorate cu oxizi ai metalelor tranziționale. De aceea stabilirea stării de valență și a coordinării ionilor tranziționali în sticle pune probleme deosebit de grele, care se complică și mai mult atunci cînd se află în prezență doi sau mai mulți ioni cu valență variabilă.

Deși studiul proceselor redox în sticlă în legătură cu obținerea diferitelor culori și nuanțe a preocupat de mult timp pe cercetători, în cele ce urmează ne vom referi în special la lucrările profesorului Douglas și colab., care au abordat aceste probleme pe un front larg și le-au studiat deosebit de meticulos.

Într-o primă etapă au fost urmărite echilibrele dintre diferite stări de oxidare ale aceloraşi metale în funcție de compoziția sticlei [214] — [217]. Ținînd seama că aceste echilibre sînt influențate de numeroși factori (printre care mediul gazos de deasupra topiturii și chiar natura creuzetului), condițiile de lucru au fost alese cu multă grijă. Ecuația generală a echilibrului unei perechi redox este de forma [218]

$$R^{m+} + \frac{n}{4} O_2 \rightleftarrows R^{(m+n)+} + \frac{n}{2} O^{2-} \qquad (111)$$

și deci

$$\frac{[R^{(m+n)+}]}{[R^{m+}]} = K \frac{[Po_2]^{n/4}}{[O^{2-}]^{n/2}}. \qquad (112)$$

Deoarece în echilibru intervine în mod esențial concentrația oxigenului, care depinde de atmosfera de deasupra topiturii, topirile s-au făcut în atmosferă obișnuită, așa încît Po_2 a fost constant. În aceste condiții, pentru atingerea stării de echilibru $Fe^3 - Fe^2$ la 1 400°C au fost necesare pînă la 150 de ore de palier. Rezultatele obținute pentru sticlele binare silico-alcaline sînt prezentate în figura 135. Pe ordonată s-a reprezentat

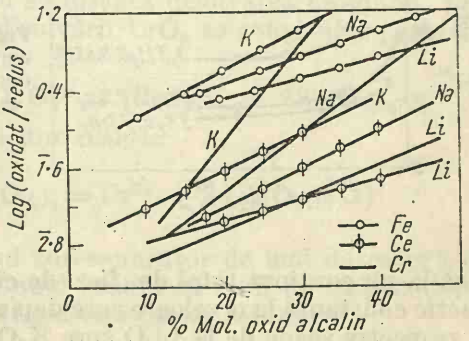


Fig. 135. — Variația raportului între ionii în echilibru cu concentrația oxizilor alcalini în sticlele silico-alcaline [218].

logaritmul raportului dintre concentrația ionului cu cifra de oxidare mai mare și cea a ionului cu cifra de oxidare mai mică pentru cele trei perechi de ioni studiate : $Fe^{3+} - Fe^{2+}$, $Cr^{6+} - Cr^{3+}$ și $Ce^{4+} - Ce^{3+}$. Pe abscisă s-a indicat concentrația oxizilor alcalini din cele trei sisteme studiate : $Li_2O - SiO_2$, $Na_2O - SiO_2$ și $K_2O - SiO_2$. Se desprinde o constatare cu caracter foarte general : raportul dintre concentrația ionului cu cifra de oxidare mare și a celui cu cifra de oxidare mică crește cu creșterea concentrației oxidului alcalin și de asemenea crește la trecerea de la sticlele cu Li_2O la cele cu Na_2O și K_2O. În condițiile de lucru (P_{O_2} = const), dacă și K este o constantă, atunci rezultă că termenul $[O^{2-}]$, care reprezintă activitatea ionilor de oxigen din sticlă, trebuie să scadă o dată cu creșterea concentrației în oxizi alcalini. O asemenea concluzie contrazice datele experimentale obținute de numeroși cercetători și de asemenea imaginea noastră obișnuită privind structura sticlelor silico-alcaline. De aceea trebuie să se admită că, de fapt, K nu este o constantă, ci depinde în cazul acesta de compoziția sticlelor. Rezultatul nu este chiar atît de neașteptat cum ar putea să pară, deoarece în ecuația (112), în locul activităților, foarte greu de determinat în cazul sticlelor topite, au fost folosite concentrațiile, fapt permis din punct de vedere termodinamic numai în cazul substanțelor cu o comportare ideală. Este evident deci că sticlele nu sînt asemenea substanțe. Analizînd mai amănunțit termenul din dreapta al ecuației (112), autorii demonstrează că echilibrul redox este influențat atît de concentrația totală a oxigenului, cît și de concentrația ionilor de oxigen (respectiv a atomilor de oxigen nepuntați) și de valoarea constantelor de reacție, care toate depind de compoziție și de condițiile experimentale. La toate acestea se adaugă și influența concentrației ionilor participanți la reacția redox.

Influența acestui ultim factor în cazul echilibrului $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ este pusă în evidență în figura 136. Concentrația ionului bivalent scade

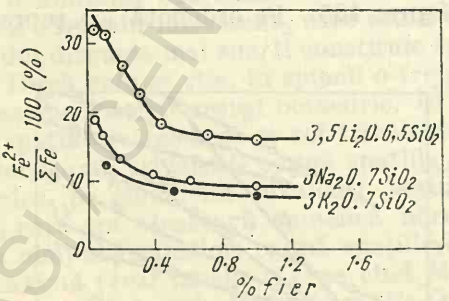


Fig. 136. — Variația raportului dintre ionii în echilibru și concentrația totală a elementului respectiv în sticlă [216].

rapid pînă la un conținut total de fier de circa 0,5 %, iar după aceea rămîne practic constantă la o valoare care depinde de natura oxidului alcalin prezent, respectiv scade de la Li_2O spre K_2O.

Față de imaginea descurajantă a mulțimii de parametri practic imposibil de determinat cu precizie, autorii au meritul de a fi sezisat dependența esențială a raportului dintre ionul cu cifra de oxidare mai mare și cel cu cifra de oxidare mai mică de bazicitatea sistemului, și anume creșterea raportului o dată cu bazicitatea. În sticlele silico-alcaline, dependența logaritmului raportului de concentrația oxizilor alcalini este liniară, așa cum se vede în figura 135.

În sistemele boro-alcaline, după o inflexiune care pare să corespundă „anomaliei borice", în aceleași coordonate dependența devine de asemenea liniară.

Ideea dependenței echilibrelor redox din sticle de bazicitatea lor a fost dezvoltată de Douglas într-o altă lucrare [74]. Pentru definirea acizilor și bazelor a fost aleasă teoria lui Jander bazată pe autoionizarea solventului. Considerînd că în sticlele silicatice solventul este SiO_2, se poate scrie ecuația

$$2\,[Si\,(O_{1/2})_4] \rightleftharpoons [\,Si\,(O_{1/2})_3]^+ + [Si(O_{1/2})_3\,O]^- \qquad (113)$$

care explică apariția ionilor prin ruperea punții de oxigen dintre două tetraedre $[SiO_4]$. În cazul adăugării oxizilor alcalini la SiO_2 se petrec reacțiile

$$SiO_2 + {}^1/_2\,R_2O \rightleftharpoons [Si\,(O_{1/2})_3\,O]^-\,R^+ \qquad (114)$$

$$[Si\,(O_{1/2})_3\,O]^-\,R^+ \rightleftharpoons [Si\,(O_{1/2})_3\,O]^- + R^+ \qquad (115)$$

Douglas arată că din punctul de vedere al comportării sticlei prezintă importanță în special disocierea silicatului care depinde de natura ionului alcalin, deoarece la trecerea de la sticlele cu Li^+ la cele cu Na^+ și K^+ crește tendința la disociere.

Orice adaos care determină creșterea concentrației ionilor negativi acționează ca o bază, iar adăugarea unui acid determină creșterea concentrației ionilor pozitivi.

În general se constată că la trecerea unui ion tranzițional de la coordinarea octaedrică la cea tetraedrică se consumă ioni de oxigen, așa încît ionul coordinat octaedric poate fi considerat acid față de sticlele aflate în discuție. Ca exemplu se discută dizolvarea cromului în sticla silico-alcalină topită. În cazul dizolvării CrO_3 se consumă o parte din ionii de oxigen din sistem:

$$CrO_3 + 2[Si\,(O_{1/2})_3\,O]^- \rightleftharpoons [CrO_4]^{2-} + 2Si\,(O_{1/2})_4 \qquad (116)$$

Cînd se dizolvă Cr_2O_3, atunci din reacția

$$\frac{1}{2}\,Cr_2O_3 + 3\,Si\,(O_{1/2})_4 \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3\,[Si(O_{1/2})_3\,O]^- \qquad (117)$$

rezultă că se formează numărul corespunzător de ioni de oxigen care să asigure neutralitatea locală. Ținînd seama că ionii de oxigen depind de concentrația oxizilor alcalini, în final va avea loc echilibrul

$$Cr^{3+} + {}^3/_4O_2 + 5R_2\,O \rightleftharpoons [CrO_4]^{2-} + 5R^+ \qquad (118)$$

Apare în evidență dependența echilibrului de presiunea parțială a oxigenului, și anume că pentru fiecare electron consumat în procesul de oxidare este necesar $^1/_4O_2$. Se constată de asemenea că existența cromului în starea de oxidare superioară depinde de concentrația oxidului alcalin care furnizează majoritatea ionilor de oxigen necesari.

Natura ionului alcalin determină raportul R^+/R_2O și deci măsura în care reacția se deplasează spre dreapta. Raționamentul are un caracter general și poate fi aplicat și în cazul altor ioni.

Este interesant de discutat problema aciditații și a bazicității unei sticle și prin prisma teoriei ecranării a lui Weyl [7]. Cu cît sarcina pozitivă a unui ion este mai bine ecranată cu electroni, cu atît „aciditatea" moleculei respective este mai mică. În felul acesta se poate imagina o scară a aciditații în care punctul zero corespunde unei ecranări perfecte. În funcție de poziția substanțelor pe o astfel de scară, un oxid poate fi acid față de altul în care cationul este mai bine ecranat sau bazic față de unul în care ecranarea e mai slabă. Capacitatea de ecranare a anionilor depinde de capacitatea de deformare a învelișului lor electronic pentru „a se mula" mai bine în jurul nucleului pozitiv, adică de polarizabilitate. Din aceste motive, oxizii alcalini, care aduc în sticlă atomi de oxigen cu polarizabilitate mai mare, determină creșterea bazicității acesteia. La fel se explică creșterea bazicității sticlelor de la cele cu conținut de Li_2O la cele cu K_2O. Astfel se constată încă o dată că polarizabilitatea, folosită de Weyl ca o adevărată cheie universală, oferă și în cazul acesta o imagine intuitivă clară ușor de înțeles și comodă în aplicare.

Este locul să remarcăm faptul că rezultatele menționate mai sus conduc din nou la constatarea că regulile generale stabilite prin studierea complecșilor în stare pură sau în soluție se aplică în general și la sticle. Se știe că în cazul cromului, de exemplu, în soluțiile alcaline echilibrul se deplasează repede de la cromiții instabili către cromații mai stabili în acest mediu.

Trecînd la cazul cînd în sticlă există doi oxizi ai unor elemente cu valență variabilă, atunci se constată că între ei se stabilește un echilibru care determină existența stabilă în sticlă a diverșilor oxizi în funcție de afinitatea lor față de oxigen. O serie de date privind cîteva din perechile redox întîlnite mai frecvent în sticlă au fost sistematizate de Weyl în funcție de „presiunea internă a oxigenului". Ele sînt prezentate în figura 137 (preluată din [219]), alături de datele mai noi obținute de Tress prin calcul.

Se știe că proprietățile redox ale unui sistem pot fi apreciate pe baza potențialului de electrod. Dacă sistemul general exprimat prin reacția (111) acționează ca un oxidant (adică de la dreapta la stînga), atunci un electrod de platină introdus în sistem se va încărca pozitiv, pierzînd electroni. Potențialul de electrod se exprimă prin relația [219], [35]

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right). \qquad (119)$$

Pentru un al doilea sistem, relaţia va avea aspectul

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{yF} \ln \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]} \right). \qquad (120)$$

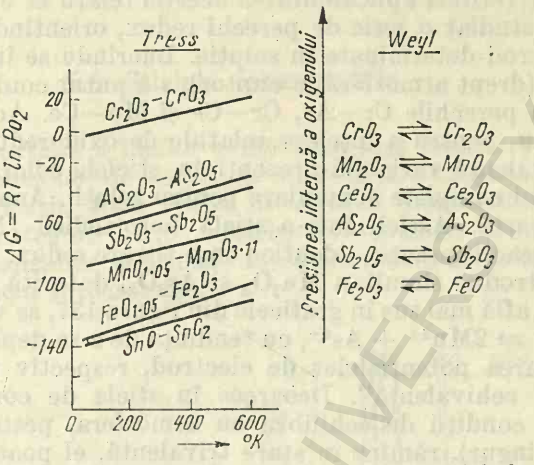


Fig. 137. — Ordonarea perechilor redox după Weyl şi după Tress [219].

Dacă cele două perechi redox se află în echilibru, atunci $E_1 = E_2$ şi deci

$$\Delta E = E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[R_1^{m+}]}{[R_1^{(m+n)+}]} \right)^n \cdot \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{(R_2^{x+}]} \right)^y = \frac{RT}{F} \ln K_1. \qquad (121)$$

Creşterea constantei de echilibru K_1 o dată cu creşterea diferenţei de potenţial dintre cele două sisteme arată că în acelaşi timp scade şansa de a găsi în sistem simultan ioni în toate stările de oxidare în cantităţi măsurabile.

Scriind reacţia de echilibru (111) pentru ambele sisteme redox, se poate ajunge la relaţia generală

$$yR_1^{m+} + nR_2^{(x+y)+} \rightleftarrows yR_1^{(n+m)+} + nR_2^{x+} \qquad (122)$$

Dacă, referindu-ne la sticla topită, perechea R_2 are o capacitate de oxidare mai mare decît R_1, echilibrul se va deplasa spre dreapta şi noua stare va fi exprimată prin constanta

$$K_2 = \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right)^y \cdot \left(\frac{[R_2^{x+}]}{[R_2^{(x+y)+}]} \right)^n \qquad (123)$$

sau

$$\log \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right) = \frac{\log K_2}{y} + \frac{n}{y} \log \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]} \right). \qquad (124)$$

Rezultă că, reprezentînd $\log\left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]}\right)$ în funcţie de $\log\left(\frac{[R_1^{(m+n)+}}{[R_1^{m+}]}\right)$, este de aşteptat să se obţină o dreaptă cu panta (n/y), intersectînd ordonata la $(\log K_2/y)$.

Pentru a verifica aplicabilitatea acestei relaţii la sticle, Paul şi Douglas [219] au studiat o serie de perechi redox, orientîndu-se după potenţialele de electrod determinate în soluţie. Lucrîndu-se în condiţii de echilibru cu aerul (drept atmosferă în cuptor), s-a putut confirma valabilitatea relaţiei pentru perechile Cr—As, Cr—Ce şi Mn—Ce. Aceasta înseamnă că, în principiu, pentru a înţelege relaţiile de oxidoreducere dintre oxizii metalelor cu valenţă variabilă prezenţi în sticlele colorate, se pot utiliza datele mult mai complete acumulare pentru soluţii. Analogia poate merge destul de departe. Astfel, într-o sticlă boro-sodică ($Na_2O.4B_2O_3$) s-au putut realiza reacţii practic identice cu o titrare redox. Dacă într-o astfel de sticlă se introduc simultan Mn_2O_3 şi As_2O_3, datorită faptului că oxizii manganului se află mai sus în graficele din figura 137, se va produce reacţia $2\,Mn^{3+} + As^{3+} \rightleftarrows 2Mn^{2+} + As^{5+}$, cu tendinţa de a se deplasa spre dreapta pînă la egalizarea potenţialelor de electrod, respectiv pînă la atingerea „punctului de echivalenţă". Deoarece în sticla de compoziţie indicată la 1 000°C, în condiţii de echilibru cu atmosfera, peste 10% din arsen (cînd se află singur), rămîne în stare trivalentă, el poate fi folosit ca un agent reducător pentru titrarea Mn^{3+}. În figura 138, se arată cum, intro-

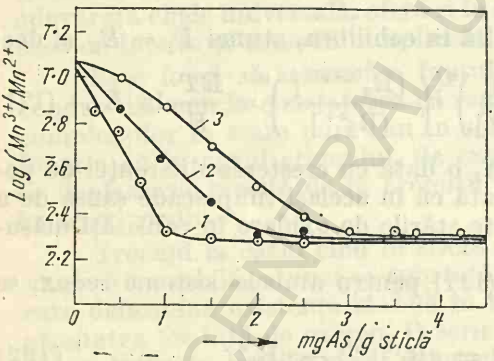


Fig. 138. — „Titrarea" manganului trivalent din sticlă cu As^{3+}: *1* — 1,7076 mg Mn/g sticlă; *2* — 3,4152 mg Mn/g sticlă; *3* — 5,1228 mg Mn/g sticlă [219].

ducînd din ce în ce mai mult arsen în sticle cu conţinuturi diferite de oxizi de mangan, de fiecare dată, consumînd cantităţi diferite de reducător, s-a putut reduce Mn^{3+} pînă la o valoare de echilibru constantă. Pentru prima curbă, corespunzătoare unui conţinut de 1,7 mg Mn^{3+} la un gram de sticlă stoechiometric, sînt necesare 1,1 mg As^{3+} pentru reducere.

Inflexiunea de pe curbă corespunde destul de exact cu această cantitate de As^{3+}. Culoarea sticlei s-a modificat de la roşu-maroniu al Mn^{3+} la aspectul practic incolor al Mn^{2+}.

Faţă de complexitatea problemelor studiate, este interesant de menţionat că Douglas şi colab. au utilizat metode relativ simple, chimice,

sau spectroscopice [219], pentru stabilirea valenţei diferiţilor ioni prezenţi în sticlă simultan. În acelaşi scop se pot utiliza însă şi numeroase alte metode, puse la dispoziţie de arsenalul mereu în creştere al tehnicii, cum sînt măsurarea susceptibilităţii magnetice, rezonanţa magnetică de spin, spectroscopia Mössbauer şi altele.

5.6. Sticlele fotosensibile

Utilizarea parţială a ideilor prezentate mai înainte a condus la realizarea de sortimente noi de sticlă, cu unele dintre cele mai spectaculoase proprietăţi şi aplicaţii. Este vorba de sticlele fotosensibile, care pot fi grupate în trei categorii [220]: sticle fotosensibile propriu-zise, sticle fotosensibile cristalizabile şi sticlele fotosensibile reversibile, numite frecvent fototropice sau fotocromice.

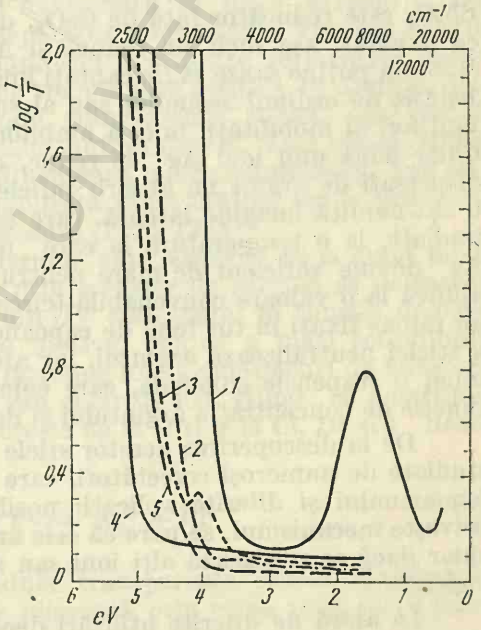


Fig. 139. — Absorbţia în UV a unora dintre ionii utilizaţi în sticlele fotosensibile, într-o sticlă de compoziţia $Na_2O \cdot 3SiO_2$: *1* — 0,37% Cu în condiţii oxidante (grosimea plăcii $l = 2{,}91$ mm); *2* — 0,37% Ag în condiţii oxidante ($l = 1{,}76$ mm), *3* — 0,37% Au în condiţii reducătoare ($l = 1{,}40$ mm); *4* — 0,37% Ag în condiţii reducătoare ($l = 1{,}29$ mm); *5* — 0,08% Cu în condiţii reducătoare ($l = 1{,}74$mm) [209].

În general se utilizează o serie de reacţii redox fotochimice care conduc la colorarea sau modificarea culorii sticlei, stabilă şi după încetarea acţiunii radiaţiilor sau reversibilă.

În cazul sticlelor fotosensibile propriu-zise se realizează reducerea fotochimică a unor ioni ca Ag^+, Au^+ sau Cu^+ la metalele respective care colorează nereversibil sticla. Aşa cum se poate vedea în figura 139 [209], toţi aceşti ioni absorb puternic în UV între circa 3,5 şi 5 eV, dato-

rită transferurilor de electroni care au loc. Energia ridicată necesară transferului conduce, probabil, la un randament cuantic scăzut, care explică încetineala cu care se colorează aceste sticle dacă sînt pur şi simplu iradiate cu UV. Din aceste motive, sticlele fotosensibile trebuie să conţină şi ioni de ceriu, la care transferul de sarcină necesită mai puţin de 3,5 eV (vezi fig. 134). Se presupune că are loc reacţia fotochimică

$$Ce^{3+} + h\nu \rightarrow Ce^{4+} + e \qquad (125)$$

Este deci necesar ca ceriul să se afle în stare trivalentă. În acest scop se creează în sticlă condiţii reducătoare pentru Ce^{4+}, dar care să nu reducă şi Ag^+. Se pare că un asemenea rol îl pot juca urmele de Fe^{2+} care se află ca impuritate. Deoarece însă conţinutul în fier se reduce la minimum datorită faptului că prin absorbţia sa puternică în UV micşorează transparenţa sticlei pentru acest domeniu al spectrului, se preferă introducerea în sticlă a unor cantităţi mici de Sb_2O_3. Conform datelor din figura 137, Sb_2O_3 este reducător faţă de CeO_2, dar, în general, în sticlă funcţionează ca oxidant, aşa încît nu reduce şi Ag^+. Electronii eliberaţi prin reacţia (125) au puţine şanse să fie captaţi imediat de Ag^+, datorită concentraţiilor reduse, de ordinul zecimilor sau al sutimilor de procent ale tuturor reactanţilor, şi mobilităţii mici a ambilor parteneri la temperatura ordinară. Chiar dacă unii ioni Ag^+ se reduc, captînd un electron, la Ag°, atomii dispersaţi de argint nu absorb suficient pentru a colora sticla. Se obţine o aşa-numită imagine latentă, care se developează, prin încălzirea sticlei iradiate, la o temperatură la care mobilitatea electronilor şi a ionilor Ag^+ devine suficient de mare pentru ca probabilitatea combinării lor să ajungă la o valoare convenabilă (circa 400°C). Electronii care pînă atunci au rămas fixaţi în tot felul de capcane existente în structura dezordonată a sticlei neutralizează argintul, iar atomii metalici se aglomerează, formînd o suspensie coloidală, care colorează sticla în galben-roşu-maro în funcţie de concentraţia argintului şi de doza de radiaţie absorbită.

De la descoperirea acestor sticle de către Stoockey [221], ele au fost studiate de numeroşi cercetători, care au pus în evidenţă particularităţile fenomenului şi diferite aplicaţii posibile [2], [220]— [222]. În ceea ce priveşte mecanismul, se pare că cele arătate mai sus sînt unanim acceptate, chiar dacă se utilizează alţi ioni sau se modifică unele amănunte tehnologice.

În afară de diferite utilizări decorative, sticlele fotosensibile au căpătat o deosebită importanţă ca o etapă intermediară în procesul de fabricaţie a unor produse vitroceramice cu proprietăţi interesante : rezistenţă mecanică ridicată, rezistenţă chimică bună, proprietăţi electrice utile etc. În acest proces de obţinere a sticlelor fotosensibile cristalizabile, granulele de argint obţinute prin iradiere şi developare servesc drept germeni de cristalizare pentru silicoaluminaţii de litiu, care imprimă produsului proprietăţile enumerate. Datorită faptului că la anumite compoziţii cristalele sînt mult mai solubile în acizi decît sticla, a fost posibilă

punerea la punct a procedeului „fotoform". Acest procedeu asigură, de exemplu, una dintre puţinele tehnologii de obţinere a circuitelor fluidice, utilizate din ce în ce mai mult în automatică.

În cazul sticlelor fotocromice, colorarea slăbeşte treptat pînă la dispariţie o dată cu scăderea intensităţii sau cu înlăturarea sursei de radiaţii. Fenomenul se datoreşte tot unor reacţii redox, cu deosebirea că ele pot decurge cu viteze comparabile în ambele sensuri, poziţia echilibrului la un moment dat depinzînd de nivelul energiei radiante incidente.

Cel mai mult studiate sînt sticlele fotocromice cu halogenuri de argint. Fotoliza halogenurilor de argint este utilizată de mult în materialele fotografice obişnuite. În aceste materiale, cristalele de halogenură sînt înglobate în stratul de gelatină. Deosebirea dintre proprietăţile gelatinei şi cele ale sticlei determină în mare măsură comportarea diferită a sistemului.

În sticlă se realizează, prin tratamente termice şi prin alegerea unei compoziţii adecvate aglomerarea halogenurii în nişte alveole ermetic închise. Procesul este înlesnit de separarea microfazelor vitroase în sticlă şi, ca urmare, în acest sens se manifestă una dintre influenţele compoziţiei sticlei. Separarea microfazelor trebuie însă dirijată cu atenţie, deoarece o dată cu creşterea lor scade transparenţa sticlei, aşa cum demonstrează figura 108 [183], aceasta putînd deveni chiar opacă. Dimensiunile alveolelor cu halogenură influenţează mult proprietăţile. Sub 50 Å, granulele de halogenură nu-şi manifestă proprietăţile, iar la dimensiuni de peste 300 Å sticlele devin opalescente [222], [223].

Fotoliza se datoreşte transferului unui electron de la ionul de halogen la cel de argint. Absorbţia prin transfer de sarcină se deplasează, aşa cum se arată în figura 130, din UV spre vizibil în funcţie de polarizabilitatea ligandului. Din aceste motive, pentru a mări sensibilitatea acestor sticle la lumina solară, se introduc în ele amestecuri de halogenuri cu conţinuturi variabile de brom sau chiar de iod, ştiind că polarizabilitatea liganzilor obişnuiţi în sticle creşte de la O şi F la Cl, Br şi I. Reacţia fotochimică este

$$Ag^+ Cl^- + h\nu \rightarrow Ag^0 + Cl^0 \qquad (126)$$

Atomul de argint care apare reduce transparenţa sticlei. Halogenul se comportă ca un gol pozitiv, care migrează prin reţea pînă ce se fixează într-o capcană.

Din punct de vedere energetic, procesul poate fi urmărit cu ajutorul figurii 140 [224]. Înainte de iradiere, sistemul se află în starea de joasă energie E_1. Sub influenţa radiaţiei UV apar fotoelectroni cu energie suficientă pentru a depăşi bariera E_2. Sistemul ajunge în starea de energie înaltă E_3. Rezultă că radiaţia trebuie să furnizeze o energie egală sau mai mare decît ΔE_1. Aşa cum s-a arătat mai înainte, ΔE_1 poate fi redusă pînă la nivelul radiaţiilor vizibile, alegînd în mod judicios liganzii din jurul ionului tranziţional. Revenirea sistemului la nivelul E_1 în mo-

mentul cînd intensitatea radiației scade sau se anulează este condiționată de depășirea barierei mai mici ΔE_2. Pentru aceasta sînt suficiente de obicei fluctuațiile termice sau radiațiile cu lungime de undă mare. În condițiile structurale din sticlă, fiecăreia dintre mărimile E_1, E_2 și E_3 îi corespunde un spectru destul de larg de valori. Acest lucru iese în evidență mai pregnant în procesul de revenire, cînd asupra sticlei nu mai acționează radiații bogate în energie. În faza inițială, cînd sînt depășite valorile ΔE_2 mai mici,

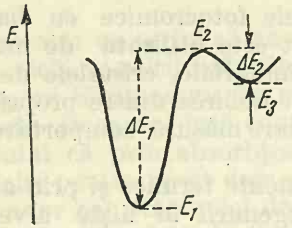


Fig. 140. — Schema energetică a procesului ce are loc în sticlele fototropice cu halogenură de argint sub influența radiațiilor UV [224].

procesul decurge mai repede, dar apoi revenirea este încetinită datorită stărilor mai stabile cu ΔE_2 mai mare. Mărimea ΔE_2 trebuie corelată, probabil, în special cu natura capcanelor care reține golurile pozitive (halogenii) și cu energia necesară deplasării acestora înapoi către ionul de argint. Se pare că în prezent nu există date suficiente asupra acestor factori, care, evident, depind de compoziția sticlei. Din punct de vedere practic interesează deci să se realizeze sticle pentru care ΔE_2 să fie cît mai mic, eventual nul. Golirea nivelelor E_3 poate fi mult accelerată și deci sticla decolorată rapid fie prin încălzire la 50 — 100°C, fie prin iradiere cu radiații cu lungimi de undă mai mari, selecționate în mod corespunzător.

Ca urmare, în afară de revenirea spontană, care se produce chiar și la întuneric, se vorbește și de revenirea optică, precum și de revenirea termică. În timpul iradierii, toți acești factori acționează simultan, așa încît procesul are un caracter dinamic și poate fi reprezentat printr-o relație de forma

$$\frac{dc}{dt} = K_i I_i A - (K_{ro} \cdot I_{ro} + K_{rt})\, C, \qquad (127)$$

în care C reprezintă concentrația efectivă a centrilor de culoare (atomii de argint formați prin fotoliză), K_i, K_{ro} și K_{rt} constantele vitezelor de înnegrire, de revenire optică și, respectiv, de revenire termică, I_i și I_{ro} intensitățile integrate ale radiațiilor care determină înnegrirea și respectiv revenirea, iar A concentrația centrilor de culoare potențiali. Relația redă satisfăcător forma curbelor de felul celor prezentate în figura 141.

Sensibilitatea sticlelor fotocromice cu halogenuri de argint poate fi mărită simțitor cu ajutorul unor adaosuri. Astfel Cu_2O este cunoscut

drept sensibilizator şi în cazul materialelor fotografice obişnuite. Una dintre exemplificările sugerate în literatură [225] este reacţia

$$Ag^+ + Cu^+ \overset{h\nu}{\rightleftarrows} Ag^0 + Cu^{2+} \qquad (128)$$

Viteza de revenire pare să depindă mult de compoziţia sticlei. Folosindu-se sticlă mai bogată în B_2O_3 [226], s-a reuşit accelerarea revenirii

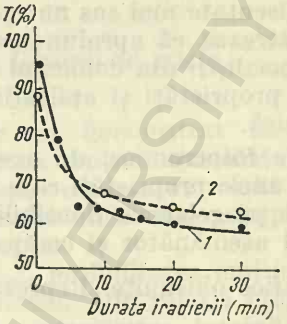


Fig. 141. — Variaţia transparenţei unor sticle fotocromice în funcţie de durata de iradierii:
1 — topită o oră la 1440°C;
2 — topită 2 ore la 1440°C [183].

pînă la o viteză comparabilă cu cea de înnegrire. Explicaţia constă, probabil, în micşorarea concentraţiei şi a capacităţii de reţinere a capcanelor.

În ultimii ani au fost obţinute sticle fotocromice şi pe baza altor reacţii redox. Astfel, introducîndu-se într-o sticlă silico-sodică cantităţi reduse de oxid de mangan şi de ceriu şi alegîndu-se în mod corespunzător condiţiile de topire, se poate realiza apoi sub influenţa radiaţiilor UV reacţia [227]

$$Mn^{2+} + h\nu \rightarrow Mn^{3+} + e, \qquad (129)$$

trecîndu-se de la o sticlă practic incoloră la o sticlă cu o culoare maronie.

O altă posibilitate interesantă, pusă în evidenţă o dată cu obţinerea unor sticle foarte pure lipsite mai ales de impurităţi cu mare afinitate pentru electroni cum sînt Fe sau Ti, constă, după Sworts şi Pressau [228], în crearea unor centri de culoare din electroni captaţi în capcanele existente în sticlă. Sticla de SiO_2 sau sticlele silico-alcaline foarte pure se colorează prin iradiere cu UV în nuanţe albastre (ametist). Procesul poate fi intensificat dacă în sticlă se introduc mici cantităţi de Ce^{3+} sau Eu^{2+}.

După autorii citaţi mai sus, fotoelectronii generaţi de aceşti ioni se fixează în capcanele din structura sticlei, constituind centri de culoare care absorb în domeniul 5 700 Å. La scăderea intensităţii sau înlăturarea radiaţiei electronii părăsesc repede capcanele care reprezintă stări energetice superioare, revenind la ionii metalici.

Radiaţia UV realizează deci un pompaj optic al electronilor de la ionii metalici către capcanele din sticlă, avînd drept efect apariţia şi creşterea concentraţiei centrilor de culoare.

Aşa cum s-a arătat în secţiunea 5.4 (fig. 129), se pare că fenomenul poate fi explicat mai corect prin apariţia lacunelor pe nivelele $3d_\gamma$ ale sticlei silico-alcaline, sub influenţa radiaţiilor UV care determină trecerea unor electroni de pe nivelele $3d_\gamma$ pe nivelele $3d_\varepsilon$. În felul acesta devin posibile tranziţii în domeniul vizibil la care participă probabil şi electronii de pe unele nivele ale Ce^{3+} şi Eu^{2+}.

Cele discutate mai sus nu epuizează problema sticlelor fotosensibile, însă demonstrează că aprofundarea mecanismelor tranziţiilor electronice de către specialiştii din domeniul sticlei poate conduce la obţinerea unor produse cu proprietăţi şi aplicaţii deosebit de interesante şi importante pentru tehnică.

Sticlele fotocromice, de exemplu, reprezintă nişte materiale fotosensibile cu unele proprietăţi care le avantajează faţă de materialele obişnuite bazate pe gelatină. Sensibilitatea lor la lumină poate fi exprimată într-un mod asemănător şi comparată în felul acesta cu cea a materialelor fotografice obişnuite. Reprezentînd densitatea optică $\left(D = -\lg \frac{I}{I_0}\right)$ în funcţie de logaritmul timpului de expunere ($\lg t$), se obţine o curbă de forma celei din figura 142. Din porţiunea practic rectilinie de la mijlocul

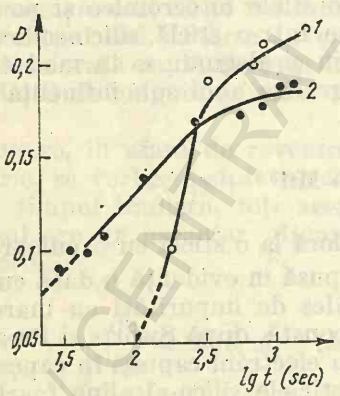


Fig. 142. — Curba variaţiei densităţii optice cu timpul de expunere, cu ajutorul căreia se obţine contrastul γ pentru două probe obţinute în condiţii diferite [183]: *1*) $\gamma=0{,}3$; *2*) $\gamma=0{,}08$.

curbei se calculează panta ei, notată cu γ, care reprezintă aşa-numitul contrast, o mărime caracteristică pentru un material dat, depinzînd, în cazul sticlelor, de compoziţie şi de condiţiile de prelucrare (topire, tratamente termice) [183], [223]. Au fost obţinute sticle fotocromice cu valori ale lui γ comparabile cu cele ale materialelor fotografice în gelatină (între 0,2 şi 0,75). Ca urmare, aceste sticle pot fi utilizate pentru obţinerea unor imagini fotografice de bună calitate, iradiindu-le printr-un clişeu

și avînd avantajul că imaginile pot fi ușor șterse (de exemplu prin încălzire la circa 100°C), iar materialul reutilizat.

În afară de utilizări devenite banale (geamuri, parbrize și ochelari cu transparența variabilă în funcție de intensitatea iluminării), trebuie să menționăm și unele domenii noi de mare perspectivă, cum sînt stocarea informației (prin puncte înnegrite diferențiat în funcție de intensitatea fasciculului de lumină) pentru calculatoare, înlocuind, de exemplu, cartelele perforate; de asemenea se utilizează în holografie [222], [223], [229], [230].

5.7. Emisia stimulată a luminii în sticle

Cercetările în domeniul laserilor au demonstrat că sticla este un mediu corespunzător pentru realizarea emisiei stimulate a luminii, care, pe lîngă alte proprietăți utile despre care se va vorbi mai tîrziu, are și avantajul unei tehnologii de obținere mult mai simple decît, de exemplu, creșterea monocristalelor de rubin.

Așa cum s-a arătat în secțiunea 5.1, posibilitatea emisiei stimulate a luminii a fost prevăzută încă de Einstein. Din relația (105) se poate constata că, în condiții de neechilibru, intensitatea luminii emise este proporțională cu expresia [231]

$$[A_{mn} + B_{mn}\,\rho\,(\nu_{mn})]\,N_m - C_{nm}\,\rho\,(\nu_{mn})\,N_n. \tag{130}$$

În cazul cînd nivelele m și n au ponderi egale (situația cea mai simplă), se constată că $B_{mn} = C_{nm}$ și atunci expresia (130) devine

$$A_{mn} + B_{mn} \cdot \rho\,(\nu_{mn})\,(N_m - N_n). \tag{131}$$

În mod obișnuit, emisia este spontană, A_{mn} fiind cu cel puțin patru ordine de mărime mai mare decît B_{mn}. Pentru ca emisia stimulată să predomine, este necesar să fie îndeplinite mai multe condiții. Una dintre ele este $N_m > N_n$; altfel spus, populația electronică a nivelului superior m trebuie să fie mai mare decît a celui inferior n, deoarece în caz contrar are loc absorbția, contribuția termenului al doilea fiind negativă. Trebuie deci realizată o așa-numită inversie de populație.

Din relația (106) (secțiunea 5.1) rezultă că la echilibru normal

$$N_m = N_n\,e^{-\frac{E_m - E_n}{KT}}. \tag{132}$$

Dacă se realizează $N_m > N_n$, știind și că $E_m > E_n$, rezultă că, formal, pentru a fi valabilă relația (132), trebuie ca T să aibă valori negative. De aceea se vorbește uneori că această condiție corespunde „apariției unei temperaturi absolute negative".

Influența inversiei de populație, o stare de echilibru forțat, poate fi interpretată și în alt mod, în legătură cu absorbția. Așa cum s-a mai arătat în secțiunea 5.3, intensitatea (I) unei radiații la ieșirea dintr-un mediu cu grosimea (sau lungimea) d se obține dintr-o relație de forma

$$I = I_0 \, e^{-Kd}, \tag{133}$$

în care coeficientul de absorbție K depinde în mod esențial de diferența $(N_n - N_m)$ [231]. În cazul inversiei de populație, diferența și, o dată cu ea, K devin negative. Ca urmare, conform relației (133), intensitatea radiației care trece prin mediu nu va scădea, ci va crește. Astfel apare efectul de amplificare a luminii, care constituie una dintre proprietățile esențiale ale laserului.

O a doua condiție este ca $\rho \nu_{mn}$ să fie foarte mare, în așa fel încît termenul A_{mn}, reprezentînd emisia spontană, să devină neglijabil.

Alte condiții sînt legate de modul de realizare a rezonatorului optic. Acesta este comparabil cu o cavitate rezonantă utilizată în tehnica microundelor, în care mediul este format în cazul nostru, de un cilindru de sticlă cu lungimea $L = n \dfrac{\lambda}{2}$, n fiind un număr întreg, iar λ lungimea de undă la care trebuie să se producă rezonanța. La cele două capete ale cilindrului sînt dispuse două oglinzi (de obicei sferice, confocale), dintre care una (cea din dreapta în figura 143) este prevăzută cu dispozitivul de ieșire al

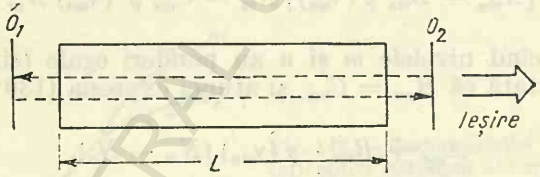


Fig. 143. — Schema unui rezonator optic [232].

fasciculului. Pentru ca oscilațiile să se producă, este necesar ca radiația emisă, parcurgînd distanța L de la o oglindă la alta, să fie amplificată sau cel puțin să-și păstreze intensitatea inițială. În acest scop, pierderile în mediu prin absorbție sau difuzie (a) trebuie să fie foarte mici, de exemplu sub 0,1%/cm. Din acest punct de vedere, una dintre cele mai periculoase impurități în sticle o constituie Fe^{2+}. În infraroșul apropiat în care emit majoritatea laserelor, fierul determină o absorbție de 0,1%/ cm la o concentrație de numai 50 de ioni/cm^3. Oglinzile trebuie să asigure de asemenea pierderi minime, adică să aibă coeficienți de reflexie (R_1 și R_2) practic egali cu 100%. Considerînd că inversia de populație a afectat N ioni pe unitatea de volum și notînd cu β coeficientul de amplificare pe ion, condiția de oscilație arătată mai sus se poate exprima prin [232].

$$R_1 \cdot R_2 \cdot e^{(\beta N - a) 2L} = 1. \tag{134}$$

Coeficientul de amplificare este corelat cu lungimea de undă a radiației emise (λ), cu indicele de refracție al sticlei (n), cu lățimea benzii de fluorescență a ionului activ ($\Delta\lambda$) și cu coeficientul lui Einstein [B_{mn}], conform relației [232]

$$\beta = \frac{1}{8\pi c} \frac{\lambda^4}{n^2} \frac{B_{mn}}{\Delta\lambda}. \qquad (135)$$

Particularitățile structurale ale mediului se fac deci simțite prin intermediul termenilor n și $\Delta\lambda$.

Inversia de populație în laserii din sticlă se obține, în general, prin așa-numitul pompaj optic. El se realizează iluminînd mediul cu o sursă de lumină care să satisfacă condiția referitoare la $\rho(\nu_{mn})$, adică să transmită o cantitate de energie suficient de mare în domeniul frecvenței

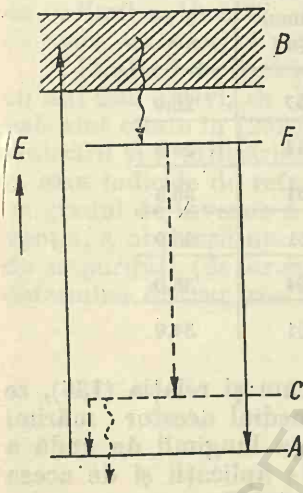


Fig. 144. — Schema nivelelor energetice care participă la obținerea efectuui laser [231].

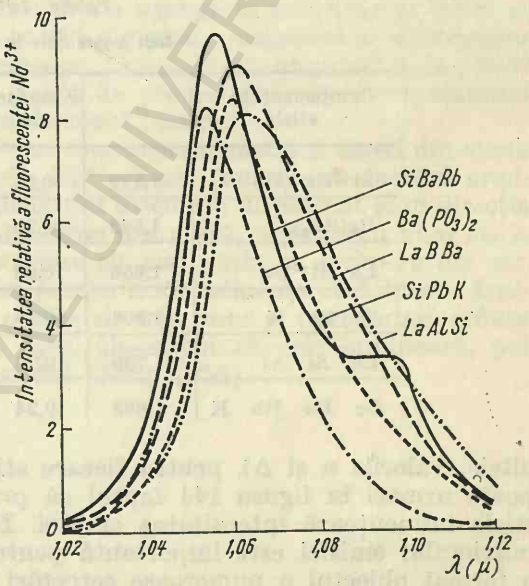


Fig. 145. — Curbele de emisie fluorescentă a neodimului în funcție de compoziția sticlei [232].

corespunzătoare tranziției utile. În acest scop se utilizează de obicei flashuri cu xenon sau cu mercur, care dau pulsuri scurte de mare intensitate. În cazul laserilor din sticlă ca ion activ se utilizează cel mai frecvent Nd^{3+} sub formă de Nd_2O_3, a cărui concentrație variază între 0,1 și 5%. Nivelele energetice care intră în joc pot fi reprezentate ca în figura 144, corespunzînd unui sistem cu patru nivele (spre deosebire de laserii cu rubin, în care Cr^{3+} reprezintă un sistem cu trei nivele) [231]. Prin

pompaj optic, electronii sînt trecuți de pe nivelul fundamental A pe nivelul superior B, de unde, printr-un proces de relaxare neradiativ, electronii trec pe nivelul metastabil F,' cedînd energie rețelei, care se încălzește. Deoarece nivelul C este de obicei slab populat, față de el inversia de populație se realizează mai ușor și mai repede. Cînd inversia este destul de mare, se produce tranziția laser dintre nivelele F și C. De pe nivelul C, electronii ajung apoi din nou în A printr-o tranziție radiativă slabă, care nu interesează, sau prin tranziție neradiativă.

Laserul cu Nd^{3+}, emițînd în domeniul 1,06 μ, are un randament bun, utilizînd eficient peste 5% din energia electrică consumată de flash.

Compoziția sticlei utilizate ca mediu optic influențează poziția maximului radiației emise și lățimea benzii. În figura 145 se prezintă curbele de emisie fluorescentă a neodimului în sticle în funcție de natura constituenților acestora. Folosind datele din tabela 12, în care se dau, printre

Tabela 12

Date asupra Nd^{3+} în diferite sticle

Componenți în sticlă	n_D	τ măsurat ms	Maximul $\lambda(\mu)$	$\Delta\lambda$ nm
Si Ba Rb	1,529	0,81	1,057	26,0
$Ba(PO_3)_2$	1,593	0,26	1,054	24,5
La B Ba	1,656	0,08	1,061	36,5
Si Pb K	1,866	0,17	1,061	28,0
La Si Al	1,739	0,26	1,064	38,0
Ge Ba Rb K	1,668	0,24	1,061	34,0

altele, valorile n și $\Delta\lambda$ pentru fiecare sticlă, precum și relația (135), se poate urmări în figura 144 faptul că prin intermediul acestor mărimi sticla influențează intensitatea emisiei. Dependența lungimii de undă a maximului emisiei este importantă pentru diferite aplicații și de aceea a format obiectul a numeroase cercetări [232] — [235].

Lărgimea mai mare a benzii fluorescente ($\Delta\lambda$) în cazul laserilor din sticlă față de cei cristalini se datorește micilor diferențe în nivelele energetice determinate de structura mai puțin ordonată a sticlei. Cînd inversia se face prin pompaj optic, acest fapt reprezintă un avantaj, deoarece se obține mai ușor o bună corespondență cu lungimile de undă generate de flash.

În sfîrșit, trebuie menționat faptul că laserii din sticlă se pretează foarte bine la obținerea așa-numitelor pulsuri gigantice, cu puteri de cîteva ordine de mărime mai mari decît în cazul unei funcționări obișnuite. În general, pentru obținerea unui puls gigantic se realizează o inversie de

populație cît mai avansată, împiedicînd apariția oscilațiilor laser la inversiunea minimă suficientă prin modificarea calității rezonatorului optic. Una dintre metode folosește obturarea uneia din oglinzi un timp suficient pentru a se realiza inversia dorită. În momentul cînd oglinda este descoperită, se produce tranziția laser, care dă naștere unui fascicul intens datorită participării unui număr mult mai mare de ioni. Durata unui astfel de puls gigantic este de ordinul a 1—50 ns. În laserii de sticlă se poate realiza regimul de puls gigantic și printr-o autoîntrerupere a emisiei laser prin folosirea unui gen de sticlă fotosensibilă. Astfel, o sticlă utilizată în mod obișnuit pentru laseri, avînd 5% Nd_2O_3, are compoziția 72% SiO_2, 11% K_2O, 8% Na_2O, 1% Li_2O, 5% BaO, 2% Al_2O_3 și 1% Sb_2O_3, care se introduce ca afinant și pentru prevenirea solarizării. Dacă sticla respectivă este lipsită de Sb_2O_3, sub influența luminii UV apar în sticlă centri de culoare, așa cum s-a arătat în secțiunea 5.6, care la 300°K determină o absorbție de 5%/cm pentru frecvența de 1 μ. Această absorbție mărită oprește oscilația laser pînă cînd absorbția centrilor de culoare ajunge la saturație și sticla se decolorează. Atunci se produce pulsul gigantic, majoritatea electronilor revin la starea inițială și ciclul reîncepe. Pulsurile gigantice ajung la puteri de ordinul a 10 MW, din acest punct de vedere sticla fiind un material de mare perspectivă pentru laseri de mare putere.

În afară de sticlele cu Nd^{3+} au fost experimentați și laseri din sticlă cu alți ioni activi, ca Yb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} (numeroase lucrări originale sînt citate în [232]). Cercetările sînt orientate în prezent și în direcția realizării și a utilizării laserilor din fibre din sticlă, a obținerii unor sticle la care indicele de refracție să varieze cît mai puțin cu temperatura sau cu gradul de inversie a populației pentru a nu influența stabilitatea frecvenței, a obținerii unor calități optice cît mai bune și conținuturi reduse de impurități (de exemplu Pt), care, absorbind energia luminoasă, pot determina distrugerea locală a sticlei [232], [236].

BCU IASI / CENTRU

CAPITOLUL 6

Urmărirea transformărilor structurale în sticle prin analiza termică şi electrotermică

Înţelegerea naturii transformărilor structurale care au loc în sticle în funcţie de temperatură a preocupat dintotdeauna pe specialiştii din domeniul sticlei, deoarece, aşa cum s-a arătat în capitolele precedente, ele influenţează direct proprietăţile utile ale sticlelor. Datele de pînă acum arată că au fost obţinute o serie de rezultate pozitive care deschid perspective promiţătoare pentru viitorul apropiat. În ceea ce priveşte alegerea metodelor utilizate pentru studiul acestor transformări, se întîmpină de obicei cele mai mari greutăţi. Datorită caracterului dezordonat al structurii vitroase, nici una dintre metodele utilizate pentru studiul cristalelor nu conduce în cazul sticlelor la rezultate concludente. Din aceste motive sînt încercate posibilităţile de informare ale celor mai diferite metode. De cele mai multe ori, informaţiile au un caracter indirect, referindu-se în special la efectul transformărilor structurale asupra proprietăţilor. Numeroase asemenea date sînt prezentate în lucrarea [11]. Pentru domeniul sticlei este caracteristic faptul că, la foarte scurt timp după descoperirea şi punerea la punct a unei noi metode de studiu în orice ramură a chimiei sau fizicii, ea este încercată şi pentru descifrarea structurii vitroase. Se pot cita în acest sens, dintre metodele mai noi, microscopia electronică în toate variantele, rezonanţa magnetică nucleară, efectul Mössbauer şi altele.

În cele ce urmează ne vom limita la prezentarea cîtorva dintre rezultatele obţinute cu ajutorul unor metode relativ simple, bazate pe principiul analizei termice diferenţiale şi pe măsurarea variaţiei unor proprietăţi electrice cu temperatura, puse la punct şi utilizate în Laboratorul de tehnologie a sticlei din cadrul Facultăţii de chimie industrială (Institutul politehnic Bucureşti) şi în Sectorul de chimie fizică a silicaţilor din cadrul Centrului de chimie fizică al Ministerului Învăţămîntului, sub conducerea unuia dintre autori. Ocazional vor fi prezentate şi unele posibilităţi neexplorate încă la noi, aşa cum apar din literatura de specialitate.

Menţionăm că ambele tipuri de metode reflectă intens transformările structurale care au loc şi care în ultimii ani sînt utilizate din ce în ce mai mult la studiul solidelor vitroase.

6.1. Identificarea structurilor vitroase

Noţiunea de structură vitroasă poate fi comparată cu cea de structură cristalină, utilizată în mod curent. Cele discutate în capitolele precedente au arătat că de multe ori structura vitroasă diferă de cea cristalină numai prin gradul de ordonare sau, mai concret, prin gradul în care este alterată ordinea la distanţă. Există însă şi cazuri cînd compusul cristalin se descompune la topire, aşa încît în topitură şi apoi în solidul vitros există structuri vitroase care diferă sensibil de cele din solidul cristalin. Este deci interesant să se obţină indicaţii asupra tipului de structură vitroasă prezentă într-o sticlă, asupra numărului de structuri vitroase diferite şi, pe cît posibil, asupra concentraţiei lor în sticlă. Asemenea indicaţii preţioase se pot obţine în unele cazuri cu ajutorul analizei termice diferenţiale obişnuite [122], [236].

După cum se ştie, termograma unei sticle simple poate pune în evidenţă mai multe efecte termice: un efect endotermic în aşa-numitul domeniu al transformărilor structurale, un efect exotermic în cazul cînd sticla cristalizează relativ uşor şi, la o temperatură mai mare, un efect endotermic corespunzător topirii. Dacă efectul exotermic este vizibil, el poate servi la identificarea tipului structurii vitroase, deoarece este de aşteptat ca, în funcţie de particularităţile acesteia, procesul de reordonare să se desfăşoare mai uşor sau mai greoi şi să determine eliberarea unei cantităţi de căldură mai mari sau mai mici.

Ideile de mai sus au fost testate în cadrul unui studiu privitor la o serie de compuşi chimici din sistemul $SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO$. Compuşii respectivi au fost obţinuţi în stare vitroasă prin topirea amestecurilor corespunzătoare de materii prime la temperaturi cu circa 100°C deasupra temperaturii de fuziune într-un cuptor electric de tip Tammann, răcind apoi brusc topiturile prin turnare în apă. Unii compuşi mai greu fuzibili au fost topiţi în flacără oxiacetilenică. Termogramele obţinute, la o viteză de încălzire a cuptorului de circa 10°C/min, sînt prezentate în figura 146. Se constată modificări sensibile ale aspectului termogramelor de la compus la compus. Astfel, în cazul metasilicatului de calciu (CS) se observă un efect exotermic de mare amplitudine, care indică cristalizarea rapidă a unei mari cantităţi de sticlă. În cazul pirosilicatului de calciu (C_3S_2) se constată că efectul exotermic este mai mic, dar practic la aceeaşi temperatură ca şi la metasilicat. Faptul se poate explica prin topirea incongruentă a acestui compus, care face ca în topitură, respectiv în sticla granulată în apă, să existe structuri vitroase corespunzătoare atît metasilicatului, cît şi ortosilicatului. Se pare că efectul exotermic este determinat numai de ordonarea structurilor vitroase corespunzătoare metasilicatului. De altfel, conform celor discutate în capitolul 3, între ortosilicat (monomer) şi metasilicat este o trecere continuă din punct de vedere structural, exprimabilă prin gradul de polimerizare, care determină, probabil, şi viteza procesului de ordonare. Se poate deci presupune că monomerii şi even-

tual unii polimeri inferiori s-au ordonat încă în timpul răcirii, aşa încît efectul exotermic reflectă numai reordonarea lanţurilor mai lungi, care, evident, sînt în concentraţie mai mică.

În cazul ortosilicatului (C_2S) topit în flacără oxiacetilenică (deci la temperatură mult mai ridicată), maximul exotermic este deplasat spre

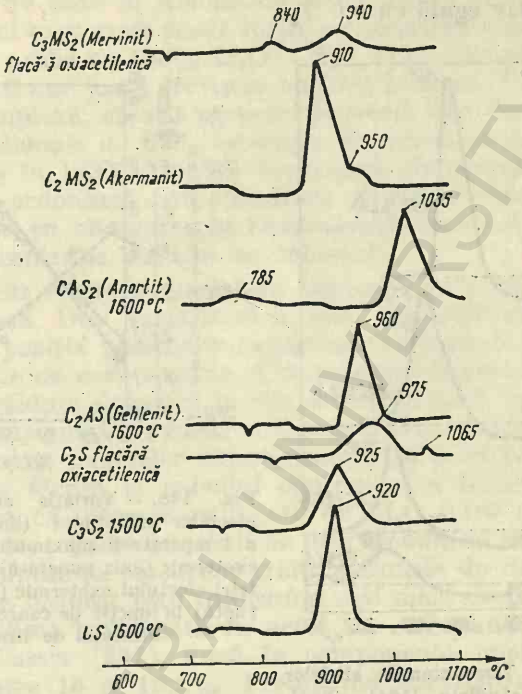


Fig. 146. — Termogramele sticlelor de compoziţia unor compuşi chimici din sistemul MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2 [123].

temperaturi mai mari, datorită, probabil, unei dezordonări mai avansate a structurii prin creşterea concentraţiei defectelor şi chiar disocierea parţială a silicatului. Amplitudinea mică a efectului s-ar datora, probabil, tot ordonării parţiale în timpul răcirii. Trecînd la compuşii mai complecşi care conţin şi magneziu, se constată existenţa a cîte două maxime exotermice în cazul mervinitului (C_3MS_2) bine distincte, iar în cazul akermanitului (C_2MS_2) parţial suprapuse, aşa încît unul dintre ele apare ca un umăr pe versantul de temperatură ridicată a maximului mai proeminent. Cele două maxime sînt considerate drept indicii ale existenţei a două tipuri de structuri vitroase, care se diferenţiază mai net cînd bazicitatea compusului creşte de la pirosilicat (C_2MS_2) la ortosilicat (C_3MS_2). În cazul celor doi compuşi care conţin şi trioxid de aluminiu se poate remarca

rolul stabilizant al acestuia, care are ca efect deplasarea maximelor exotermice către temperaturi mai mari. Acest efect este mai pronunţat în cazul anortitului (CAS_2), care este mai puţin bazic. Corelarea poziţiei maximelor cu structura şi cu natura legăturilor chimice din compuşii respectivi este evidenţiată şi mai mult de faptul că temperatura la care se află vîrfurile exotermice este, în toate cazurile cu o precizie satisfăcătoare, aproximativ egală cu 0,6 T_t.

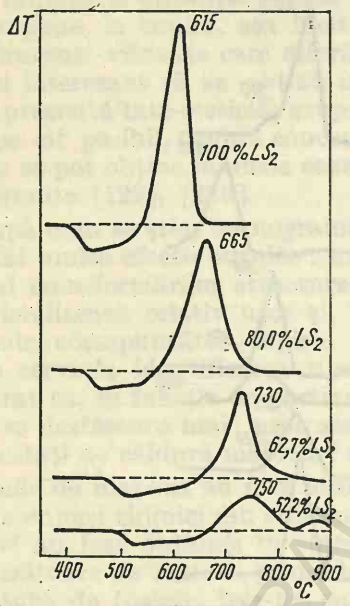


Fig. 147. — Termogramele sticlelor silico-litice studiate [164], [237].

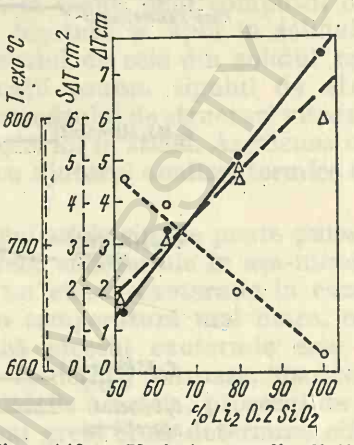


Fig. 148. — Variaţia amplitudinii efectelor exotermice (linia plină), a temperaturii maximului efectului exotermic (linia punctată) şi a suprafeţei efectului exotermic (linia întreruptă) în funcţie de concentraţia bisilicatului de litiu.

În numeroase cazuri, diferenţele dintre temperaturile maximelor exotermice sînt suficiente pentru a permite identificarea structurilor vitroase respective dacă s-ar afla împreună. Pentru un asemenea scop trebuie să se ţină seama însă că poziţia maximelor depinde şi de numeroşi alţi factori. Din aceste motive, condiţiile de sinteză şi de efectuare a analizei termice trebuie riguros controlate şi, în plus, trebuie avute în vedere şi deplasările efectelor termice în funcţie de concentraţia structurilor vitroase prezente faţă de probele-etalon cu concentraţia 100%.

Posibilitatea determinării concentraţiei unei structuri vitroase cu ajutorul analizei termice diferenţiale a fost demonstrată utilizînd sticle binare din sistemul SiO_2—Li_2O [179], [237]. Prin topire într-un cuptor electric, în creuzet de platină, au fost sintetizate sticle cu conţinuturi de Li_2O, corespunzînd la circa 52, 62, 80 şi 100% bisilicat de litiu (determinat

prin calcul) în condiţii practic identice. Termogramele acestor probe sînt prezentate în figura 147 şi pun în evidenţă modificări importante în funcţie de compoziţie. Aceste modificări se reliefează mai clar reprezentînd variaţia unor temperaturi şi mărimi caracteristice în funcţie de compoziţie. Astfel, în figura 148 se prezintă variaţia maximului efectului exotermic, a amplitudinii efectului exotermic şi a suprafeţei cuprinse între efectul exotermic şi linia de bază în funcţie de concentraţia bisilicatului. Temperatura maximului exotermic scade liniar cu creşterea concentraţiei bisilicatului, aşa încît proba cu 100% $Li_2O \cdot 2\ SiO_2$ cristalizează la o temperatură cu peste 100° C mai joasă decît cea cu 50% bisilicat. Cu cît structura sticlei este mai complexă, cu atît procesul de reordonare decurge mai greu. Blocurile tridimensionale de SiO_2, prezente în concentraţie mai mare în sticlele mai sărace în Li_2O, frînează deplasarea elementelor structurale de bisilicat ce se ordonează. Amplitudinea efectului exotermic variază de asemenea liniar cu concentraţia bisilicatului, crescînd însă de circa şapte ori cînd concentraţia acestuia se dublează.

În acelaşi sens creşte şi suprafaţa cuprinsă între maximul exotermic şi linia de bază. Deşi variaţia ei a fost reprezentată aproximativ printr-o dreaptă, poziţia punctelor experimentale indică o variaţie mai complexă în funcţie de concentraţie. Ţinînd seama că această mărime este proporţională cu căldura degajată în timpul cristalizării, este de aşteptat ca ea să fie mai sensibilă la variaţia concentraţiei structurii vitroase care cristalizează. Aşezarea punctelor experimentale pe o curbă reflectă, probabil, aproximaţia făcută la calculul concentraţiei bisilicatului, atunci cînd s-a considerat că întreaga cantitate de Li_2O intră numai în acest compus. În realitate, o parte din ionii de litiu trebuie să satureze oxigenii nepuntaţi de pe suprafaţa blocurilor tridimensionale de SiO_2, aşa încît cantitatea reală de bisilicat este totdeauna mai mică decît cea calculată. Cantitatea de bisilicat consumată în acest fel corespunde, probabil, cu cea care, după Classer [237], intră în componenţa unei soluţii solide cu SiO_2, adică între 16 şi 19,2%. Prelungind dreptele care reprezintă variaţia amplitudinii şi a suprafeţei efectelor exotermice pînă la intersecţia cu abscisa, se constată că ambele mărimi devin nule la concentraţii ale bisilicatului cuprinse între 30 şi 40%. Rezultă că, la concentraţii de acest ordin în condiţiile în care are loc analiza termică diferenţială, bisilicatul este împiedicat să cristalizeze. Dacă se ia în consideraţie că bisilicatul de litiu se topeşte incongruent şi că deci reordonarea este precedată de o reacţie, cele de mai sus sînt mai uşor de înţeles.

În figura 149 se reprezintă variaţia temperaturii T_e şi a amplitudinii efectului endotermic în funcţie de concentraţia bisilicatului. Se constată că şi aceste mărimi variază simţitor cu concentraţia. Temperatura T_e a începutului transformărilor structurale scade o dată cu creşterea concentraţiei bisilicatului. Înlesnirea transformărilor structurale care încep la această temperatură poate fi explicată, ca şi în cazul efectelor exotermice, prin diminuarea influenţei blocurilor tridimensionale de SiO_2, a căror pondere în structură scade o dată cu creşterea concentraţiei oxidului

de litiu. Este interesant de remarcat că, prelungind dreapta care reprezintă variaţia amplitudinii efectului endotermic, intersecţia cu abscisa are loc într-un punct corespunzător unei concentraţii de circa 10% bisilicat, valoare în concordanţă satisfăcătoare cu cele citate mai sus după Glasser. Pe această bază se poate considera că efectul endotermic observat

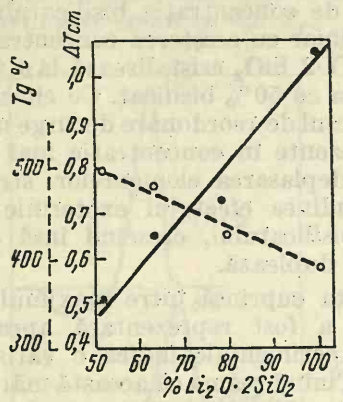


Fig. 149. — Variaţia amplitudinii efectului endotermic (linia plină) [164], [237] şi a temperaturii T_g (linia întreruptă) în funcţie de concentraţia bisilicatului de litiu [164], [237].

la aceste sticle în domeniul de temperaturi explorat se datoreşte exclusiv bisilicatului, din acest punct de vedere SiO_2 liber avînd rolul unui diluant inert.

Trebuie să menţionăm că, folosind variaţia cu compoziţia a unora dintre mărimile discutate mai sus drept un fel de curbe de etalonare, se poate determina concentraţia bisilicatului de litiu în sticlă cu o precizie, în general, mai bună decît $\pm 5\%$.

Posibilitatea identificării structurilor vitroase, eventual separate sub formă de microfaze cu ajutorul efectelor endotermice, a fost semnalată şi de Mazurin [178] la sticle în care componenţii au temperaturile T_g mai apropiate decît în cazul celor din sistemul SiO_2—Li_2O.

6.2. Urmărirea procesului de ordonare

Efectul exotermic se datoreşte surplusului de energie ce se degajează cînd structura vitroasă trece în structura cristalină, mai săracă în energie. Este evident deci că, măsurînd cantitatea de căldură degajată în funcţie de timp, se pot obţine informaţii asupra cineticii procesului de cristalizare. Una dintre cele mai simple metode aplicabile în acest scop este analiza izotermică diferenţială. Inspirîndu-se după o astfel de metodă aplicată în domeniul maselor plastice [239], autorii au adaptat un aparat obişnuit pentru ATD şi au realizat analize izotermice diferenţiale la diferite sticle [237], [240], [241]. Aspectul unui efect exotermic înregistrat

în funcţie de timp la temperatură constantă este prezentat în figura 150. Trebuie să precizăm că în mod obişnuit efectul exotermic nu începe în momentul atingerii temperaturii alese (adică la $t = 0$), ci după un timp mai lung sau mai scurt, considerat drept perioadă de inducţie. În graficele ce urmează, acest interval de timp nu este reprezentat, dar discutarea semnificaţiei lui poate furniza informaţii interesante.

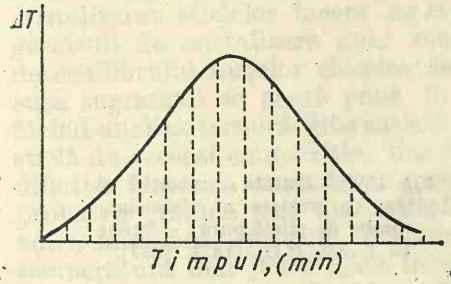


Fig. 150. — Aspectul unei termograme obţinute prin AITD [237].

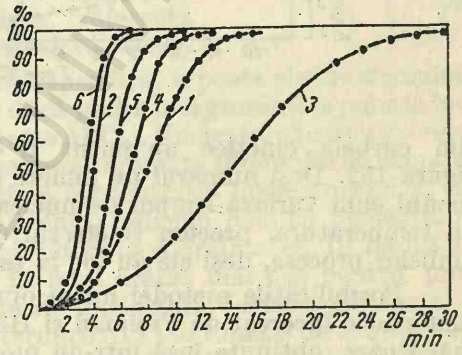


Fig. 151. — Curbele cinetice obţinute pentru sticla cu 62,7% $Li_2O \cdot 2SiO_2$: *1* — probă cu 62,7% bisilicat şi 1,73% P_2O_5 la 629°C; *2* — idem la 624°C; *3* — idem la 621°C; *4* — idem la 604°C; *5* — probă cu 62,7% bisilicat la 740°C; *6* — idem la 678°C [187], [237].

Însumînd suprafaţa închisă sub curba din figura 150 în funcţie de timp şi reprezentînd suma sub formă de procente din suprafaţa totală în funcţie de timp, se obţin curbe ca cele din figura 151, care se referă la sticle cu 62,7% $Li_2O.2SiO_2$ cu şi fără adaosuri de P_2O_5 ca nucleator, analizate la diferite temperaturi. Porţiunea iniţială a curbei în formă de S reprezintă destul de bine procesul de nucleaţie [242], iar porţiunea aproape liniară intermediară reprezintă procesul de creştere a cristalelor [243]. Ultima parte a curbei reflectă încetinirea procesului de cristalizare pe măsură ce se epuizează faza care cristalizează.

La sticlele studiate, analiza izotermică diferenţială nu a permis delimitarea netă a perioadei în care are loc nucleaţia faţă de cea în care se produce creşterea cristalelor. De aceea s-a convenit să se considere drept durată a nucleaţiei (în minute) valoarea abscisei la punctul de intersecţie cu dreapta care aproximează forma porţiunii centrale a curbei. Din această porţiune centrală a curbei, aproape rectilinie, s-a calculat viteza

de creştere a cristalelor în % /min. Pentru a reliefa mai bine modificările aduse de temperatură sau de nucleator în cinetica procesului de cristalizare, datele obţinute ca mai sus au fost reprezentate în funcţie de temperatură, luînd însă ca reper temperatura maximului efectului exotermic al fiecărei sticle studiate. În felul acesta, deşi sticla cu P_2O_5 cristalizează cu peste 100°C mai jos decît sticla fără nucleator, rezultatele obţinute

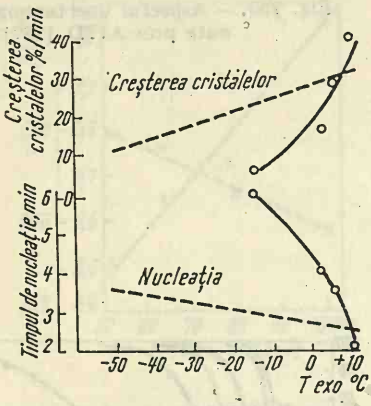


Fig. 152. — Durata nucleaţiei şi viteza de creştere a cristalelor: ···· probe de sticlă pură; — probe cu 1,73% P_2O_5 [187], [237].

din curbele cinetice au putut fi comparate pe aceeaşi diagramă în figura 152. Deşi numărul de puncte este mic, iese în evidenţă foarte clar modul cum variază timpul de nucleaţie şi viteza de creştere a cristalelor cu temperatura, precum şi efectul deosebit de puternic al P_2O_5 asupra ambelor procese, deşi ele au loc la temperaturi sensibil mai joase.

Posibilităţile metodei nu se opresc însă aici. Adoptînd tratamentul matematic încercat de Freiman şi Hench [244] pentru curbe cinetice asemănătoare, obţinute însă într-un mod mult mai greoi pe cale roentgenografică, se pot dobîndi noi informaţii, cum ar fi, de exemplu, energia de activare şi altele. Cu ajutorul unei aparaturi mai perfecţionate se vor putea obţine izotermograme şi la temperaturi mai apropiate de curba liquidus, putîndu-se astfel determina variaţia duratei nucleaţiei şi a vitezei de creştere a cristalelor pentru tot domeniul de temperaturi interesant în practică.

Influenţa nucleatorului asupra transformărilor structurale care au loc în sticlă poate fi urmărită şi cu ajutorul unor termograme simple (fig. 153). Aspectul curbelor se schimbă mult o dată cu creşterea conţinutului de P_2O_5. Se remarcă în special creşterea amplitudinii şi îngustarea efectului exotermic, ceea ce indică intensificarea procesului, precum şi deplasarea efectului spre temperaturi mai joase, ceea ce pune în evidenţă influenţa P_2O_5 asupra mobilităţii elementelor structurale.

De mare importanţă pentru practică este stabilirea cantităţii optime de nucleator. În acest scop a fost experimentată o metodă simplă, bazată

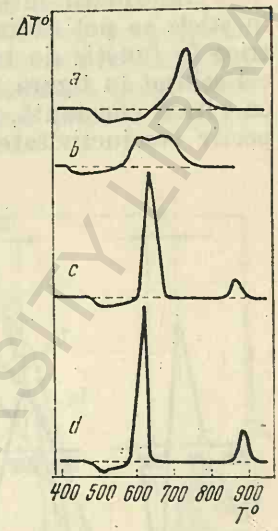


Fig. 153. — Termogramele sticlei cu 62,7% bisilicat şi cantităţi crescînde de P_2O_5:
a — fără P_2O_5; *b* — 0,91% P_2O_5; *c* — 1,23% P_2O_5; *d* — 1,73% P_2O_5 [187], [237].

pe o variantă a analizei termice diferenţiale [245]. Ea constă, în principiu, în compararea acţiunii nucleatorului cu cea a suprafeţei. Se ştie că în mod obişnuit cristalizarea sticlelor începe de la suprafaţă, unde germenii de cristalizare apar mai uşor datorită dezechilibrului forţelor chimice de legătură. Influenţa suprafeţei se poate pune în evidenţă uşor, făcînd analiza termică diferenţială a unor probe de sticlă de aceeaşi compoziţie, dar cu granulozităţi diferite. Datorită suprafeţei specifice mai mari, proba cu granule mai fine cristalizează mai uşor, adică maximul efectului exotermic apare la o temperatură mai joasă decît în cazul probei cu granule mai mari. Utilizînd probe cu două granulozităţi diferite bine determinate, diferenţa dintre temperaturile maximelor efectelor exotermice, datorită diferenţei de suprafaţă specifică, se poate obţine efectuînd o singură analiză termică diferenţială dacă proba mai grosieră se pune în locul substanţei de referinţă (care de obicei este Al_2O_3). Nucleatorul care acţionează în întreaga masă a sticlei tinde să micşoreze influenţa diferenţei de suprafaţă specifică. Se poate considera ca optimă concentraţia nucleatorului la care această diferenţă devine minimă sau nulă, indicînd deci că nucleaţia decurge uniform atît în volumul sticlei, cît şi la suprafaţa ei. În figura 154 se prezintă termogramele obţinute în felul arătat mai sus pentru probe fără P_2O_5 şi cu concentraţii crescînde de nucleator. Variaţia diferenţei de temperatură dintre cele două efecte termice (ΔT) în funcţie de concentraţia nucleatorului din probe este reliefată în figura 155. Se constată că, la concentraţii mici (sub 1%), pentaoxidul de fosfor nu numai că nu accelerează nucleaţia, ci chiar o frînează simţitor. Abia în cazul probelor cu peste 1% P_2O_5, scăderea puternică a diferenţei de temperatură dintre cele două efecte indică o accelerare sensibilă a nucleaţiei. Alura ultimei părţi a curbei conduce la concluzia că procentul optim de nucleator ar fi peste 2,5%. Valoarea este în concordanţă satisfăcătoare cu datele din literatură [246], care arată că proprietăţile mecanice optime se obţin la un conţinut de 3—4% P_2O_5.

Fotografiile la microscopul electronic au demonstrat că adaosul de P_2O_5 accelerează puternic şi separarea microfazelor vitroase, care se înmulţesc foarte mult, umplînd tot spaţiul pînă la atingerea una de alta [247].

Principalele concluzii ale studiului prezentat mai sus au fost confirmate recent de James şi McMillan [162] cu mijloace tehnice mult mai pretenţioase.

Informaţii interesante asupra procesului de ordonare structurală în sticle se pot obţine şi prin măsurarea variaţiei unor proprietăţi electrice în funcţie de temperatură. Astfel, folosind un dispozitiv cum este cel schiţat în figura 156 şi un sistem de încălzire automată a cuptorului cu viteză constantă, se poate măsura comod variaţia rezistivităţii (respectiv conductivitatea) unei probe de sticlă (S în figură) în funcţie de

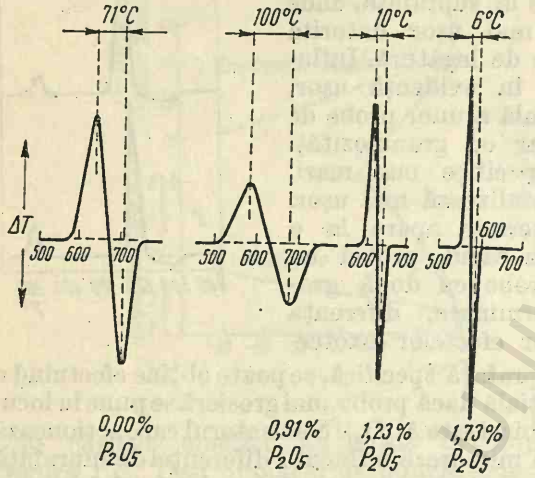


Fig. 154. — Termogramele sticlei cu 62,7% bisilicat fără şi cu diferite conţinuturi de P_2O_5 obţinute folosind probe cu granulaţii diferite [187], [237].

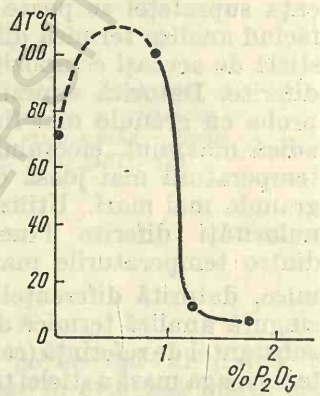


Fig. 155. — Variaţia diferenţei de temperatură dintre efectele exotermice corespunzînd sticlelor cu granulaţii diferite, în funcţie de conţinutul în P_2O_5 [187], [237].

temperatură [187], [157]. Se obţin curbe de forma celor prezentate în figura 157.

Determinînd temperaturile punctelor de inflexiune, aşa cum se sugerează în figură, şi comparîndu-le cu inflexiunile de pe termograma aceleiaşi probe, se constată că prima inflexiune corespunde temperaturii T_g, a doua inflexiune corespunde temperaturii la care în sticlă începe să apară o fază cristalină, adică începutului efectului exotermic de pe termogramă, iar a treia inflexiune corespunde sfîrşitului procesului de cristalizare, cînd, transformările structurale fiind terminate, rezistivitatea începe să scadă din nou cu temperatura. Rezultă că, începînd de la a doua inflexiune, o asemenea analiză elcotermică (electro-conducto-termică) furnizează date preţioase asupra procesului de cristalizare. Sensibilitatea metodei la gradul de ordonare a structurii iese în evidenţă prin comparaţie cu alte metode. Astfel, spectrele în IR ale probelor încălzite în aceleaşi condiţii pînă la o temperatură deasupra ultimei inflexiuni nu permit stabilirea apariţiei cristalelor. Fotografiile la microscopul electronic ale

unor probe încălzite în acelaşi mod pînă la diferite temperaturi (vezi fig. 91) pun în evidenţă creşterea continuă a microfazelor proporţional cu pătratul diferenţei de temperatură faţă de temperatura iniţială fără a prezenta vreun indiciu al cristalizării. Analiza elcotermică poate servi deci, alături de ATD, ca o metodă sensibilă la studierea comodă a procesului de ordonare a structurilor vitroase.

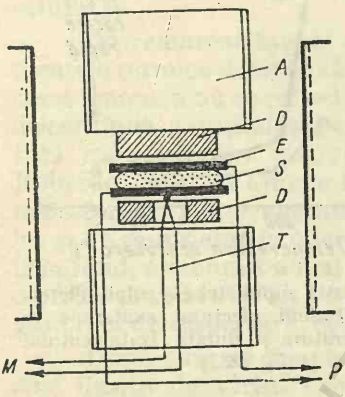


Fig. 156. — Schema dispunerii probei în aparatul pentru analiză elcotermică:
M — milivoltmetru; *A* — tub de alumină; *D* — disc de cuarţ; *E* — electrozi de platină; *S* — proba de sticlă; *T* — termocuplu; *P* — punte de măsură [158].

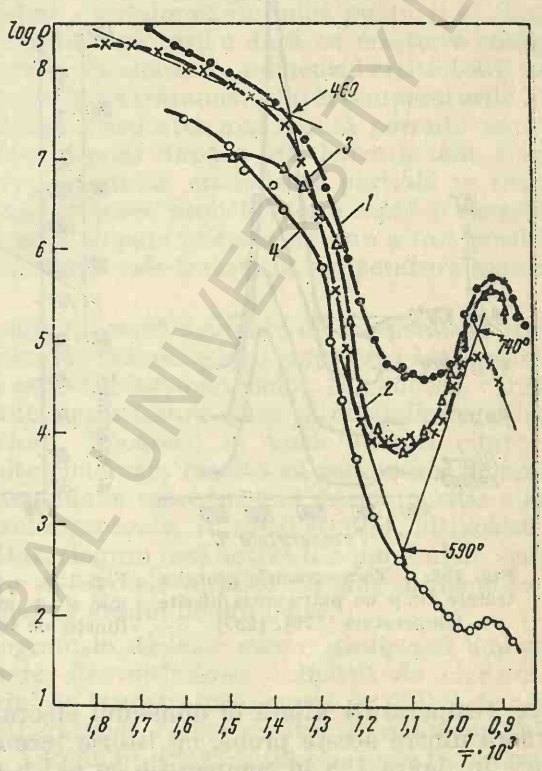


Fig. 157. — Variaţia logaritmului rezistivităţii cu temperatura:
1,2 şi *3* — sticle cu cantităţi crescînde de Li_2O; *4* — sticlă cu Na_2O [158].

6.3. Urmărirea transformărilor structurale la temperaturi joase

În completarea celor arătate în secţiunile precedente s-a căutat să se stabilească posibilităţile oferite de metodele aflate în discuţie pentru obţinerea de informaţiii asupra modificărilor structurale care au loc

la temperaturi relativ joase înainte de cristalizarea sticlelor. Astfel de transformări se produc în sticlele industriale în timpul diferitelor tratamente termice aplicate produselor fabricate.

Au fost utilizate probe din sticlă silico-litică cu 62,7% bisilicat, răcite rapid din topitură și apoi tratate termic cîte o oră și patru ore la

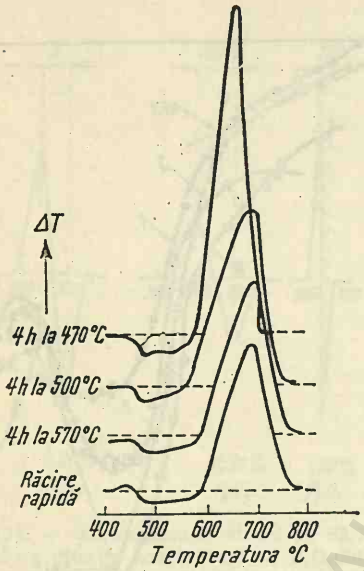


Fig. 158. — Termogramele probelor tratate timp de patru ore la diferite temperaturi [179], [237].

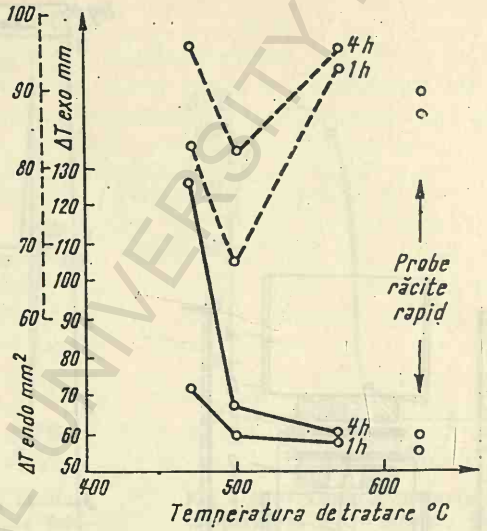


Fig. 159. — Variația suprafeței efectului endotermic și a amplitudinii efectului exotermic în funcție de temperatura și durata tratamentului [179], [237].

trei temperaturi aflate în domeniul efectului endotermic. Termogramele unora dintre aceste probe, cu istorie termică binecunoscută, sînt prezentate în figura 158 în comparație cu cea a probei răcite rapid. O privire de ansamblu asupra sensului variației suprafeței efectului endotermic și a amplitudinii efectului exotermic în funcție de temperatură și de durata tratamentului o oferă figura 159. Variația suprafeței efectului endotermic are un aspect complex. Apare impresia că transformările structurale, care se produc în acest interval de temperatură, au un caracter endotermic, indiferent de sensul variației temperaturii, tinzînd în permanență spre o stare de echilibru caracteristică fiecărei temperaturi. În felul acesta se poate înțelege de ce proba tratată termic la o temperatură intermediară (în interiorul efectului endotermic) suferă la reîncălzire transformări mai mici, avînd deci un efect endotermic mai redus față de probele tratate la temperaturile din extremitățile efectului endotermic.

Datele de mai sus, privite prin prisma structurii polimere (secţiunea 3.5), confirmă ideea că transformările structurale corespunzătoare efectului endotermic constau în modificarea aranjării dezordonate a polimerilor prin rotirea unor părţi din structură în jurul legăturilor σ şi prin împletirea lor complexă. Fiecare modificare a nivelului energiei termice a sistemului determină depăşirea anumitor bariere energetice legate de impedimentele sterice şi de interacţiunea orbitalelor p ale punţii de oxigen cu orbitalele d ale siliciului. Variaţia amplitudinii efectelor exotermice poate fi explicată prin scăderea gradului de ordonare a structurii o dată cu creşterea energiei termice a sistemului. Ca urmare, reordonarea în momentul cristalizării este mai dificilă. Influenţa mai mică a duratei tratamentului la temperaturile mai ridicate se datoreşte faptului că viscozitatea mai redusă permite apropierea de echilibrul structural chiar numai după o oră de tratament. Explicarea rezultatelor obţinute prin eventuala cristalizare parţială în timpul tratamentelor nu este suficientă, deoarece probele răcite rapid şi netratate termic (marcate în dreapta figurii), la care cristalizarea nu a fost posibilă, au efecte exotermice şi mai mici decît cele tratate la temperatura maximă utilizată.

De remarcat faptul că, deşi în acest domeniu de temperaturi tratamentele termice determină separarea microfazelor şi creşterea lor continuă, acest fenomen nu se reflectă în aspectul termogramelor. Din contra, variaţia discontinuă a suprafeţei efectului endotermic pare să excludă orice legătură cu separarea microfazelor. Deoarece în unele lucrări citate de Robredo [248] se ajunge la alte concluzii, rezultă că reflectarea separării microfazelor pe termograme depinde în mare măsură de compoziţia sticlelor şi de proprietăţile microfazelor separate. În cazul studiat, bisilicatul de litiu fiind, aşa cum s-a mai arătat, singura fază activă din punctul de vedere al ATD pînă la 900° C, se pare că efectele termice nu sînt influenţate de gradul ei de dispersare, ci numai de gradul de ordonare.

După cum se ştie, termogramele sticlelor care cristalizează mai greu sînt lipsite de vîrful exotermic, dezvoltîndu-se suficient de clar numai efectul endotermic. În domeniul de temperaturi ocupat de obicei de acest efect se încadrează toate temperaturile corespunzătoare anumitor valori interesante pentru tehnologie. Yamamoto [249] arată că aceste temperaturi ar putea fi determinate cu ajutorul analizei termice diferenţiale. Totuşi, aşa cum se vede din figura 160, nu toate punctele interesante pot fi corelate cu destulă siguranţă cu amănuntele vizibile pe termograme, iar baza teoretică a unei asemenea corelări lipseşte total. Încercările noastre au arătat că pot fi stabilite cu siguranţă satisfăcătoare punctele corespunzătoare primelor două inflexiuni, notate în figură prin T_g şi M_g, care corespund cu începutul transformărilor structurale şi cu temperatura de înmuiere. Ţinînd seama că poziţia inflexiunilor de pe termograme depinde de numeroşi factori, ca viteza de încălzire, cantitatea de substanţă, granulozitatea ei etc., este posibil ca, alegînd în mod corespunzător aceşti factori, să se obţină o bună coincidenţă între temperaturile acestor puncte obţinute prin ATD şi cele determinate direct prin măsurarea viscozităţii. În acest fel,

o singură analiză termică diferenţială poate furniza pentru industrie cîteva dintre temperaturile pentru a căror determinare se utilizează în prezent metode greoaie, aparate diferite, probe de forme speciale şi mult timp.

În afară de ATD, pentru studiul transformărilor structurale din acest domeniu de temperaturi a fost elaborată o metodă bazată pe măsu-

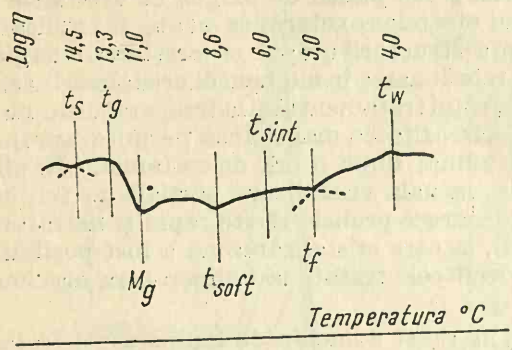


Fig. 160. — Corespondenţa dintre valorile viscozităţilor utile în tehnologie şi diferitele inflexiuni ale efectului endotermic: T_g — temperatura începutului transformărilor structurale; t_s — temperatura de deformare; M_g — temperatura începutului înmuierii; t_{soft} — temperatura de înmuiere; t_{sint} — temperatura de sinterizare, t_f — temperatura de curgere; t_w — temperatura de prelucrare [249].

rarea în funcţie de temperatură a forţei electromotoare care apare între o placă din sticla interesată şi o placă cristalizată de aceeaşi compoziţie [250]. Cele două plăcuţe sînt plasate între electrolizi de platină, într-un dispozitiv asemănător, în linii mari, cu cel din figura 156. Variaţia forţei electromotoare se înregistrează continuu cu ajutorul unui potenţiometru electronic. Curbele corespunzătoare unor sticle cu istorii termice diferite sînt prezentate în figura 161 [249].

Efectul cel mai clar reliefat este creşterea (negativă) a forţei electromotoare care apare în sistem o dată cu creşterea temperaturii, începînd dintr-un punct apropiat de T_g. Pe curba corespunzătoare probei răcite rapid şi mai puţin pe celelate curbe, apar o serie de inflexiuni referitoare la desfăşurarea unor procese complexe care nu au putut fi simţite prin ATD. Tratamentele termice la temperaturi cuprinse în domeniul efectului endotermic determină micşorarea pantei curbei faţă de proba răcită rapid. Deşi mecanismul fenomenului nu este încă suficient de clar înţeles, el pare să indice creşterea deosebirilor structurale dintre proba cristalizată, care practic nu suferă modificări la încălzire, şi proba vitroasă, a cărei structură se modifică simţitor în domeniul efectului endotermic. Tratamentele termice, determinînd creşterea gradului de ordonare, micşorează apoi amplitudinea modificărilor structurale din proba vitroasă faţă de cea cristalizată, ceea ce se reflectă în scăderea pantei curbei de variaţie a forţei electromotoare cu temperatura. Este de aşteptat ca, aprofundînd studiul acestui fenomen şi urmărind comportarea sistemului şi în condiţii izoterme, să se obţină noi informaţii preţioase asupra celor mai intime modificări în configuraţia şi aranjarea relativă a moleculelor polimere.

6.4. Transformările structurale determinate de istoria topirii

Posibilităţile ATD în această direcţie au fost explorate cu ajutorul unor sticle din sistemul $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ [122], [123]. Amestecurile de oxizi corespunzătoare compoziţiilor alese pentru studiu au fost topite la temperaturi care diferă între ele cu cîte 100°C într-un

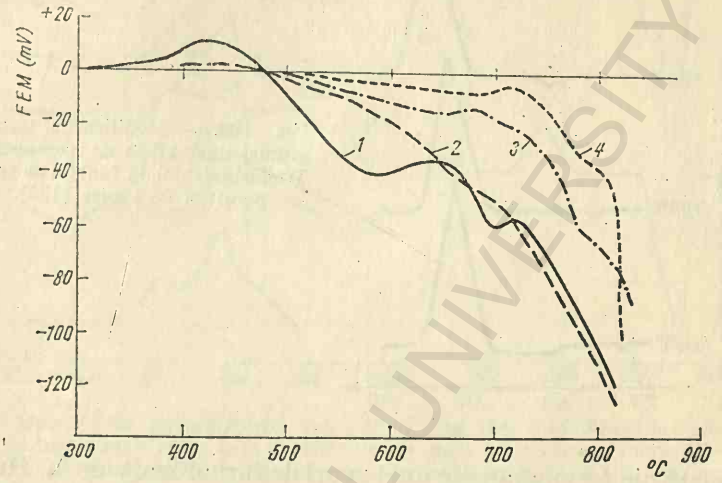


Fig. 161. — Variaţia forţei electromotoare cu temperatura la probe cu diferite istorii termice: *1* — probă răcită rapid; *2* — probă tratată o oră la 470°C; *3—4* ore la 470°C; *4* — o oră la 570°C. Compoziţia sticlei: 11,4% Li_2O + 89,6% SiO_2 [250].

cuptor electric Tammann, durata topirii fiind constantă. Sticlele au fost obţinute prin turnarea topiturilor în apă.

În figura 162 se prezintă termogramele sticlelor de compoziţia wollastonitului, topite la 1 600, 1 700 şi 1 800° C. Cu toată simplitatea curbelor obţinute se constată modificări evidente în poziţia, amplitudinea şi suprafaţa efectelor endotermice şi exotermice. Deplasarea maximelor efectelor exotermice spre temperaturi mai mari o dată cu creşterea temperaturii de topire, precum şi scăderea amplitudinei acestor efecte în acelaşi sens, poate fi corelată cu creşterea dezordonării structurale şi cu depolimerizarea structurilor vitroase pe măsură ce energia termică a sistemului creşte. Reordonarea unei structuri din elemente polimere mai fragmentate şi, ca urmare, împletite într-un mod mai complex (vezi secţiunea 3.4) necesită un consum mai mare de energie, ceea ce, în condiţiile în care are loc analiza termică diferenţială, se traduce prin creşterea temperaturii la care se produce cristalizarea şi micşorarea intensităţii acestui proces, adică scăderea amplitudinii efectelor exotermice.

În unele cazuri, termogramele pun în evidenţă şi modificarea raportului cantitativ dintre diferitele structuri vitroase din sticlă şi eventual dispariţia unora şi apariţia altora [122], [123], [237]. Un exemplu în acest

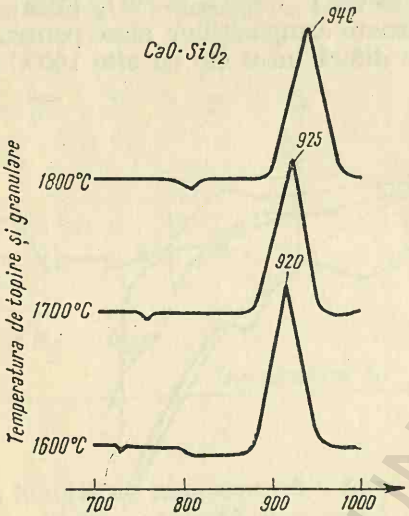


Fig. 162. — Modificările termogramei unei sticle de compoziţia Wollastonitului în funcţie de temperatura de topire [123].

sens îl constituie termogramele unei zguri de furnal înalt de la Hunedoara, retopite în condiţiile indicate mai înainte la diferite temperaturi (fig. 163). Pe măsură ce temperatura de topire creşte, numărul de efecte exotermice creşte de la două la patru, devenind din ce în ce mai bine reliefate.

În ultimul timp au fost obţinute o serie de date care indică posibilitatea punerii în evidenţă cu ajutorul ATD a transformărilor structurale care au loc chiar în timpul topirii şi în topitură.

Ca exemplu se prezintă în figura 164 termogramele unor sticle obţinute din acelaşi amestec de oxizi (80% V_2O_5 + 20% P_2O_5) prin topire timp de 15 min la 700° C, dar, datorită caracterului mai oxidant al mediului, în sticla *1* a rezultat prin disocierea termică a V_2O_5 numai 0,75 % V_2O_4, pe cînd în sticla *2* 3,64 % V_2O_4. Se constată că această mică modificare a compoziţiei a determinat apariţia a două efecte exotermice (la sticla *2*) în loc de unul (la sticla *1*), dar mai ales complicarea aspectului efectului endotermic. Se poate deduce că în sticla *2* modificarea compoziţiei a condus la apariţia unor structuri cu stabilităţi diferite, care cedează treptat la topire [251]. Asemenea efecte endotermice de topire, cu aspect mai complex au fost observate şi la unele sticle silico-sodice [252]. Aceste cîteva date iniţiale indică faptul că ATD ar putea aduce informaţii şi asupra transformărilor structurale care au loc în topituri, deschizînd astfel noi perspective cercetării directe a efectelor istoriei topirii. Studii care să pună în valoare aceste posibilităţi sînt în curs de desfăşurare în laboratoarele noastre.

Datele existente în literatură arată că procesele ce se desfăşoară în topiturile de silicaţi pot fi urmărite prin măsurători de conductivitate [115] şi de asemenea prin măsurători de forţă electromotoare printr-o tehnică

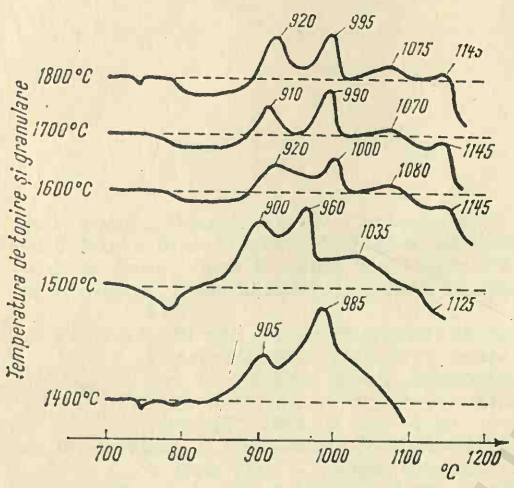


Fig. 163. — Modificările termogramelor unei zguri industriale de furnal înalt retopite la diferite temperaturi [123].

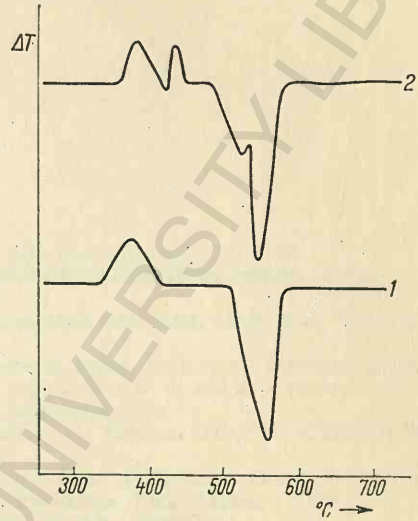


Fig. 164. — Modificările efectelor endotermice de topire în funcţie de condiţiile de obţinere a sticlei: *1* — în mediu oxidant (0,75% V_2O_4); *2* — în aer (3,64% V_2O_4) [251].

specială [253], care permite chiar determinarea omogenităţii topiturilor industriale.

Cu ajutorul unor asemenea metode în curs de dezvoltare, efectele istoriei topirii vor putea fi elucidate în viitorul apropiat, asigurîndu-se utilizarea lor neîntîrziată în practica industrială.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. P. Baltă, *Tehnologia sticlei*, Bucureşti, Edit. didactică şi pedagogică, 1966.
2. P. Baltă, *Sticla şi aplicaţiile ei actuale*, Bucureşti, Edit. enciclopedică română, 1969.
3. F. S. Child, Glass Industry, Sept. 1969, 429.
4. N. Kreidl, Glass Industry, Ian. 1969, 15; March 1969, 136; Aug. 1969, 374; Dec. 1969, 517.
5. P. Baltă, *Direcţii actuale de cercetare în domeniul sticlei, în A 5-a Conferinţă naţională tehnico-ştiinţifică jubiliară cu ocazia împlinirii a 20 de ani de cercetare şi proiectare în industria uşoară*, Bucureşti, octombrie 1970.
6. D. R. Secrist, J. D. Mackenzie, *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol. 3, Londra, Butterworths, 1964, p. 149—165.
7. W. A. Weyl, E. C. Marboe, *The Constitution of Glasses. A Dynamic Interpretation*, vol.1, 2, New York — Londra, Interscience Publishers, 1962 —1964.
8. P. S. DeCarli, J. C. Jamienson, J. Chem. Phys., **31**, 1675 (1959).
9. W. Primak, Phys. Rev., **110**, 1240 (1958).
10. M. Wittels, F. A. Sherrill, Phys. Rev., **93**, 117 (1954).
11. W. Eitel, *Silicate Science*, vol. 2, New York — Londra, Academic Press, 1965, p. 209, 205—207, 173 şi 308—309.
12. I. Simon, J. Amer. Ceram. Soc., **40**, 150—153 (1957); **41**, 116 (1958).
13. R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc., **52**, *6*, 344 (1969).
14. J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys., **28**, *3*, 373—383 (1958).
15. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., **43**, *1*, 139—146 (1965).
16. A. A. Miller, J. Chem. Phys., **49**, *3*, 1393 (1968).
17. C. A. Angell, J. Amer. Ceram. Soc., **51**, 117—143 (1968).
18. I. Gutzow, Z. phys. Chem., **221**, 153—176 (1962).
19. G. W. Schultz, K. v. Grünner, H. Gerrens, Z. phys. Chem., **4**, 192 (1955).
20. K. Überreitter, E. Otto-Laupenmühler, Naturforschung, **8a**, 664 (1953).
21. P. Baltă, E. Baltă, Ind. uşoară, *8*, 690—695 (1970).
22. P. Baltă, E. Baltă, St. cerc. chim., **19** (1971).
23. S. Solacolu, *Chimia fizică a silicaţilor tehnici*, Bucureşti, Edit. tehnică, 1969.
24. H. Salmang, *Die Glasfabrication*, Berlin, Springer-Verlag, 1957, p. 4—11, 61, 232—233, 153 şi 206.
25. P. Beyersdorfer, *Glashüttenkunde*, Leipzig, VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1964, p. 50—54 şi 86.
26. H. Rawson, *Inorganic Glass-forming System*, Londra — New York, Academic Press, 1967, p. 11—12, 31 —43, 108, 154—156 şi 225—233.
27. S. Dietzel, Z. Elektrochem., **48**, 9 (1942).
28. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1963, p. 97—102, 134—136, 329, 559, 310—314 şi 441—473.
29. J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., **30**, 54—64T (1946); **32**, 154—172 T (1948); **32**, 336—372T (1948).
30. A. Smekal, J. Soc. Glass Technol., **35**, 411—420T (1951).
31. I. Haiduc, *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Bucureşti, Edit. Academiei, 1960.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

32. K. H. Sun, J. Amer. Ceram. Soc., **30**, 277—281 (1947).
33. A. Winter, Comp. Rend., **240**, 73 (1955).
34. V. M. Ianisevski, Comunicare la a 5-a conferinţă unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
35. R.L. Müller, *Himia tverdovo tela*, Leningrad, Izd. Len. Univ., 1965, p. 9—63.
36. C. G. S. Phillips, R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, vol. 1, Oxford, Clarendon Press, 1965, p. 64, 575, 86—87, 495 — 496, 478, 94, 435—439 şi 188—230.
37. C. Drăgulescu, *Structura atomului. Legătura chimică*, Timişoara, 1965.
38. V. Sahini, *Probleme actuale de chimie*, vol. 1, Bucureşti, Edit. didactică şi pedagogică, 1964, p. 5—45.
39. J. D. Mackenzie, L. B. Nesbitt, W. B. Hillig, J. Chem. Phys., **30**, 1102—1103 (1959).
40. R. Frerichs, J. opt. Soc. Am., **43**, 1153—1157 (1953).
41. G. Lucowsky, Mater. Res. Bull., *4*, *8*, 505—514 (1969).
42. G. Gattow, B. Buss, Naturwissenschaften, **56**, *1*, 35—36 (1969).
43. Kazuo Ooka, Toiu Kishii, J. Ceram. Assoc. Japan, **76**, *1*, 1—5 (1961).
44. S. L. Strong, R. Kaplow, Acta Cryst., **B24**, 1032 (1968).
45. D. Kline, P. J. Bray, H. M. Kriz, J. Chem. Phys.. **48**, *11*, 5277—5278 (1968).
46. C. A. Coulson, T. W. Dingle, Acta Cryst., **B24**, 153 (1968).
47. L. A. Kristiansen, J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, **9**, *3*, 96—100 (1968).
48. L. L. Sperry, J. D. Mackenzie, Phys. Chem. Glasses, **9**, *3*, 91—93 (1968).
49. K. Grjotheim, Glass Industry, **1958**, 201—209.
50. F. C. Eversteyn, J. M. Stevels, H. J. Waterman, Phys. Chem. Glasses, **1**, 134 (1960).
51. P. J. Bray, J. G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, **4**, 37—46 (1963).
52. R. B. Sosman, *The Phases of Silica*, New Brunswick-New Jersey, Rutgers Univ. Press, 1965, p. 32.
53. V. P. Prianişnikov, Comunicare la a 5-a conferinţă unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
54. W. S. Donald, D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst., **22**, 37 (1967).
55. A. N. Lazarev, *Kolebatelinte spektri i stroenie silikatov*, Leningrad, Izd. Nauka, 1968, p. 58.
56. R. J. Bell, P. Dean, Phys. Chem. Glasses, **9**, *4*, 125 (1968).
57. D. L. Evans, S. V. King, Acta Cryst., **21**, *7*, A—233 (1966).
58. B. E. Warren, Comunicare la a 5-a conferinţă unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
59. A. K. Pant, D. W. Cruickshank, Acta Cryst., **B24**, 13—19 (1968).
60. A. K. Pant, Acta Cryst., **B24**, 1077—1083 (1968).
61. D. W. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
62. J. D. Mackenzie, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Londra, Butterworths, 1960, p. 188—218.
63. A. E. R. Westman, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Londra, Butterworths, 1960, p. 63—91.
64. I. Căbariu, *Chimie fizică*, vol. 1, Bucureşti, Edit. tehnică, 1967, p. 139.
65. B. Beagley, D. W. Cruickshank, T. G. Hewitt, K. H. Jast, Trans. Faraday Soc. **65**, 1219—1230 (1969).
66. R. L. Cormia, J. D. Mackenzie, D. Turnbull, J. Appl. Phys., **34**, 2245—2248 (1963).
67. D. R. Davies, D. E. C. Corbridge, Acta Cryst., **11**, 315 (1958).
68. D. E. C. Corbridge, Acta Cryst., **9**, 308 (1956).
69. W. S. McDonald, D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst., **22**, 43 (1967).
70. K. P. Müller, Glastechn. Ber., **42**, *3*, 83—89 (1969).
71. M. E. Milberg, M. C. Daly, J. Chem. Phys., **39**, *11*, 2966—2973 (1963).
72. L. E. Orgel, *Chimie des Métaux de Transition*, Paris, Dunod 1964, p. 14, 109—112, 85, 201—203.
73. R. W. Douglas, Mater. Res. Bull., **3**, *2*, 83—94 (1968).
74. R. W. Douglas, *Symposium on Coloured Glasses*, Praha, 1967, p. 161—190.
75. C. R. Ramford, Phys. Chem. Glasses, **3**, *6*, 189—202 (1962).
76. T. Bates, *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol. 2, Londra, Butterworths, 1962, p. 195—255.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

77. A. M. Efimov, V. F. Kokorina, Comunicare la a 5-a conferință unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
78. N. A. Goriunova, V. T. Kolomiеț, J. tehn. fiz., **28**, 1922—1933 (1958).
79. A. D. Pearson, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Londra, Butterworths, 1964, p. 29—58.
80. G. S. Juriev, Acta Cryst., **21**, *7*, A—243 (1966).
81. C. T. Moynihan, S. Cantor, J. Chem. Phys., **48**, *1*, 115 119—(1968).
82. W. Poch, Glastechn. Ber., **7**, 261—267 (1967).
83. L. Tcheichivili, Boln. Soc. esp. Ceram., **7**, *4*, 461—473 (1968); rezumat în Phys. Chem. Glasses, **10** *2*, 38A—312 (1969).
84. P. Brehler, Naturwissenschaften, *46*, 554 (1959).
85. M. D. Ingram, J.A. Duffy, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, *6*, 317—321 (1970).
86. E. Thilo, C. Wiecker W. Wiecker, Silikattechnick, **15**, 109—111 (1964).
87. A. Ubbelohde, *Plavlenie i kristalliceskaia struktura*, Moskva, Izd. „Mir", 1969, p. 200—215.
88. R. E. Nester, K.Krishnan, J. Chem. Soc., **A8**, 1955—1960, (1968).
89. A. A. Miller, Science, **163**, *3873*, 1325—1326 (1969).
90. R. V. Adams, Phys. Chem. Glasses, **2**, *2*, 39—49 (1961).
91. C. D. Neniţescu. *Chimie. organică*, vol. 1 și 2, București, Edit. didactică și pedagogică, 1968.
92. Cr. Simionescu, C. Uglea, *Fracționarea compușilor macromoleculari*, București, Edit. Academiei, 1969.
93. Cr. Simionescu, Cleopatra Vasiliu-Oprea, *Mecanochimia compușilor macromoleculari*, București, Edit. Academiei, 1967.
94. O. Solomon, *Tehnologia compușilor macromoleculari*, București, Edit. didactică și pedagogică.
95. E. Berger, Glastechn. Ber., **5**, 293 (1927).
96. E. Seddon, J. Soc. Glass Technol., **23**, 36 (1939).
97. C. L. McKinnis, J. W. Sutton, J. Amer. Ceram. Soc., **42**, *4*, 194—199 (1959); **42**, *5*, 250—253 (1959).
98. V. V. Korșak, *Progrese în chimia polimerilor*, București, Edit. științifică, 1968, p. 305 (trad. din l. rusă).
99. D. Turnbull, M. H. Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Londra, vol. 1, Butterworths, 1960, p. 38—63.
100. P. Baltă, St. cerc. chim., **15**, *6*, 433—452 (1967).
101. J. Stevels, Verres et Refract., **7**, 91 (1953).
102. J. R. Wazer, J. Amer. Ceram. Soc., **72**, 639 (1950).
103. J. R. Parks, J. R. Wazer, J. Amer. Ceram. Soc., **79**, 4890 (1957).
104. C. W. Lentz, Inorganic Chem., **3**, *4*, 574—579 (1964).
105. K. E. Kolb, K. W. Hansen, J. Amer. Ceram. Soc., **48**, *8*, 439—440 (1965).
106. E. D. Lacy, Phys. Chem. Glasses, **6**, *5*, 171-180 (1965).
107. C. R. Masson, J. Amer. Ceram. Soc., **51**, *3*, 134—143 (1968).
108. G. W. Toop, C. S. Samis, Trans A.I.M.E., **224**, *5*, 878—887 (1962) și Can. Met. Quart., **1**, *2*, 129—152 (1962).
109. M. Temkin, J. Fiz. Him., **20**, *1*, 105—110 (1946).
110. T. A. Sidorov, Comunicare la a 5-a conferință unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
111. T. R. Meadowcroft, F. D. Richardson, Trans Faraday Soc., **61**, 54-70 (1965).
112. P. J. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1953.
113. B. Pretnar, Ber. des Bunsengeselschaft, **72**, *7*, 773—778 (1968).
114. C. G. Dodd, G. L. Glen, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, *6*, 322—325 (1970).
115. A. E. M. Abou El-Azm, J. Soc. Glass Technol., **37**, *177*, 190—212T (1953).
116. * * * Verres et Refract., **2** (1970).
117. K. E. Kolb, K. W. Hansen, J. Amer. Ceram. Soc., **49**, *2*, 105—106 (1966).
118. G. E. Rindone, Glass Ind., March 1969, 138—143.
119. A. E. Abou El-Azm, J. Soc. Glass Technol., **37**, 168T (1953).
120. N. M. Cameron, J. Amer. Ceram. Soc., **49**, *3*, 144—148 (1966).

121. N. M. Bobkova, I. A. Trunet, în *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 36—39.
122. S. Solacolu, P. Baltă, Ind. Chim. Belge, Compt. rend. XXXVI-e Congrès Internat. de Chimie Ind., *2*, 513 (1966).
123. S. Solacolu, P. Baltă, Revista de chimie, **18**, 208—212 (1966).
124. S. Solacolu, P. Baltă, C. Hoffman, Rev. Roumaine Chim., *4* (1966).
125. S. Solacolu, P. Baltă, Revue des Materiaux de Constr. et de Trav. Publ., *583*, 95—110 (1964).
126. J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., **25**, 185 (1956).
127. J. H. Gibbs, *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol. 1, Londra, Butterworths, 1960, p. 152—187.
128. D. Turnbull, M. H. Cohen, J. Chem,Phys., **29**, 1049 (1958).
129. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., **31**, 1164 (1959).
130. A. K. Doolittle, J. appl. Phys., **22**, 1471 (1951).
131. T. G. Fox, P. J. Flory, J. appl. Phys., **21**, 581 (1950).
132. A. P. Alexandrov, J. S. Lazurin, Dokl. AN. SSSR, *43*, 376 (1944).
133. S. Manabe, M. Takayanagi, Kogyo Kagaku Zashi, **70**, *4*, 525—528 (1967); rezumat în Verres et Refract., **21**, 555 (1967).
134. S. Manabe, S. Vemura, M. Takayanagi, Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, *4*, 529—533 (1967); rezumat în Verres et Refract., **21**, 555 (1967).
135. E. D. Lacy, J. Amer. Ceram. Soc., **1968**, p. 150.
136. R. Dinescu, *Bazele tehnologiei ceramicii*, Bucureşti, Edit. tehnică, 1967.
137. S. Gîdea, M. Protopopescu, *Metalurgia fizică a semiconductorilor*,Bucureşti, Edit. Academiei, 1963.
138. M. B. Volf, *Technical Glasses*, Londra, Pitman, 1961, p. 172—222.
139. Moriya Taro, Bull. Tokyo Inst. Technology, **66**, *29* (1965).
140. E. A. Porai-Koşiţ, *Stekloobraznoe sostoianie*, vol. 2, Moskva-Leningrad, Izd. AN SSSR, 1960, p. 14—25.
141. F. Oberlies, Naturwissenschaften, *43*, 224 (1956).
142. V. L. Averianov, E. A. Porai-Koşiţ, *Strukturnîie prevrascenia v steklah pri povişenîh temperaturah*, Moskva-Leningrad, Izd. AN SSSR, 1965, p. 76—100.
143. V. I. Averianov, Comunicare la a 5-a conferinţă unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
144. W. Vogel, *Struktur und Kristalisation der Gläser*, Leipzig, VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1965.
145. W. Vogel, Comunicare la a 5-a conferinţă unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
146. J. W. Cahn, R. J. Charles, Phys. Chem. Glasses, **6**, 181—191 (1965).
147. F. J. Galahov, B. G. Varşal, în *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 6—11.
148. E. M. Levin, S. Block, J. Amer. Ceram. Soc., *40*, 95—106, 113—118 (1957).
149. E. M. Levin, J. Amer. Ceram. Soc., **50**, *29* (1967).
150. R. J. Charles, Phys. Chem. Glasses, **10**, 169—178 (1969).
151. V. N. Filipovici, D. D. Dmitriev, în *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 11—21.
152. R. J. Charles, Phys. Chem. Glasses, **8**, *5*, 185—189 (1967).
153. L. Oniciu, I. Zsako, *Chimie fizică*, vol. 2, Bucureşti, Edit. tehnică 1968, p. 225—242.
154. N. J. Kreidl, M. S. Maklad, J. Amer. Ceram. Soc., **52**, *9*, 508—509 (1969).
155. M. M. Suliţ, în *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 22—26.
156. J. W. Cahn, J. Chem. Phys., *42*, *1*, 93 (1965).
157. W. Haller, J. Chem. Phys., *42*, 686 (1965).
158. S. Solacolu, P. Baltă, G. Jitianu, Rev. Roumaine Chim., **15**, 741—748 (1970).
159. S. M. Ohlberg, J. J. Hammel, H. R. Golob, J. Amer. Ceram. Soc., **48**, *4*, 178—180 (1965).
160. J. Zarzycki, F. Naudin, Phys. Chem. Glasses, **8**, *1*, 11—18 (1967).
161. R. A. McCurrie, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **8**, *4*, 132—139 (1967).

162. P. F. James, P. W. McMillan, Phys. Chem. Glasses, **11**, *3*, 59—70 (1970).
163. Y. Moriya, D. H. Warrington, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **8**, *1*, 19—25 (1967).
164. S. Solacolu, P. Baltă. G. Jitianu, Rev. Roumaine Chim., **15**, 91—101 (1970).
165. E. A. Porai-Koşiţ, V. I. Averianov, în *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 26—30.
166. R. J. Charles, J. Amer. Ceram. Soc., *49*, *2*, 55—62 (1966).
167. F. I. Galahov, O. S. Alekseeva, în *Likvaţionte iavlenia v steklah* Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 64—67.
168. D. W. Johnson, F. A. Hummell, J. Amer. Ceram. Soc., **51**, *4*, 198—201 (1968).
169. M. R. Marinov, M. S. Radenkova-Janeva, *Proceeding of the 9-th Conference on the Silicate Ind.*, Budapesta, 1967, p. 248—250.
170. G. F. Neilsen, Phys. Chem. Glasses, **10**, *2*, 54—62 (1969).
171. J. F. MacDowell, G. H. Beall, J. Amer. Ceram. Soc., **52**, *1*, 17—25 (1969).
172. *** *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969.
173. P. Baltă, Comunicare publicată în A 5-a conferinţă jubiliară a industriei uşoare, octombrie 1970.
174. N. M. Bobkova, V. V. Rudakov, Steklo i keramika, *1*, 11—16 (1967).
175. F. K. Aleinikov, R. B. Paulavicius, V. A. Parfenov, V. A. Slitis, rezumat în Ref. Zhur. Khim., 3M103 (1966).
176. I. P. Vaitkus, Z. K. Aleinikov, V. A. Slitis, rezumat în Ref. Zhur. Khim., 3M104 (1966).
177. F. K. Aleinikov, R. B. Paulavicius, rezumat în Ref. Zhur. Khim., 3M105 (1966).
178. O. V. Mazurin, în *Likvaţionte iavlenia v steklah*, Leningrad, Izd. Nauka, 1969, p. 30—35.
179. S. Solacolu, P. Baltă, G. Jitianu, Comunicare la a 5-a conferinţă unională asupra stării vitroase, Leningrad, mai 1969.
180. R. J. Charles, J. Amer. Ceram. Soc., *46*, 235 (1963).
181. O. V. Mazurin, V. V. Brailovskii, în *Stekloobrăznoe sostoianie*, Moskva-Leningrad, Izd. Nauka, 1965, p. 277—279.
182. O. V. Mazurin, M. V. Strelitsina, A. S. Totesh, Phys. Chem. Glasses, **10**, *2*, 63—68 (1969).
183. P. Baltă, L. Dollinger, *Unele observaţii asupra proceselor ce au loc în sticlele fotocromice cu clorură de argint*, în Al 39—lea Congres de chimie industrială, Bucureşti, sept. 1970.
184. N. I. Ananici, O. K. Botvinkin, M. L. Mironova, Steklo i keramika, *1*, 15 (1965).
185. G. M. Bartenev, A. A. Gorbacev, N. G. Udonenko, D.D.N. SSSR, **172**, 1113 (1967).
186. *** *Strukturnie prevrascenia v steklah pri povţsenih temperaturah*, Moskva -Leningrad, Izd. Nauka, 1965.
187. S. Solacolu, P. Baltă, G. Jitianu, Rev. Roumaine Chim., **6** (1970).
188. K. Nakagawa, T. Izumitani, Phys. Chem. Glasses, **10**, *5*, 179—184 (1969).
189. D. P. Dobîcin, T. M. Burkat, N. N. Kiseleva, în *Sinteticeskie feolitl*, Moskva, 1962, p. 75—85.
190. T. H. Elmer, M. E. Nordberg, G. B. Carrier, E. J. Korda, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, *4*, 171—175 (1970).
191. G. C. Moisil, *Fizica pentru ingineri*, vol. 2, Bucureşti, Edit. tehnică, 1968, p. 269—282.
192. S. S. Baţanov, J. Neorg. him., **3**, *2*, 241—259 (1958).
193. B. Lakatoş, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **39**, 53—76 (1963).
194. P. Spacu, M. Brezeanu, *Chimia combinaţiilor complexe*, Bucureşti, Edit. didactică şi pedagogică, 1969.
195. W. Vogel, A. Rehfeld, H. Ritschel, *Symposium on Coloured Glasses*, Praga, 1967, p. 114—127.
196. T. Izumitami, T. Matsuura, *Symposium on Coloured Glasses*, Praga 1967, p. 98—114.
197. H. C. Greeve, S. Patel, *Symposium on Cloured Glasses*, Praga, 1967, p. 128—141.
198. V. Cristea, Teză de doctorat, Timişoara, 1970.
199. Ram Atma, *Symposium on Coloured Glasses*, Praga, 1967, p. 142—160.
200. Ram Atma, S. H. Prasad, K. P. Srivastava, Sprechsaal Keram. Glas, Email, **102**, *9*, 315—320 (1969).
201. S. N. Prasad, K. P. Srivastava, Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull. India, **15**, *3*, 71—77 (1968).

202. F. E. Ilse , H. Hartmann, Z. phys. Chem., **197**, 239 (1951).
203. S. Kumar, Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull. India, **6**, *3*, 99 (1959).
204. M. A. Eliașevici, *Spectroscopia atomică și moleculară traducere din limba rusă*), Bucureşti, Edit. Academiei, 1966.
205. R. Ralea, A. Popa-Rang, *Chimia și structura combinațiilor complexe*, Bucureşti, Edit. didactică și pedagogică, 1965.
206. K. Bingham, S. Parke, Phys. Chem. Glasses, **6**, *6*, 224—232 (1965).
207. F. N. Steele, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **6**, *6*, 246—252 (1965).
208. W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Elmfield, Sheffield The Society of Glass Technology, 1951.
209. B. D. McSwain, N. F. Borrelli, Gouq-Jen Su, Phys. Chem. Glasses, *4*, *1*, 1—11 (1963).
210. H. L. Smith, A. S. Cohen, Phys. Chem. Glasses, *4*, *5*, 173—187 (1963).
211. E. I. Galant, G. D. Karapetian, Comunicare la a 5-a conferință unională asupra stării, vitroase, Leningrad, mai 1969.
212. W. H. Turner, *Symposium on Coloured Glasses*, Praga, 1967, p. 192—210.
213. M. Nicolae, *Fizico-chimia proceselor fotografice*, Bucureşti, Edit. Academiei, 1964, p. 112.
214. P. Nath, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **6**, 197—202 (1965).
215. P. Nath, A. Paul, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **6**, 203—206 (1965).
216. A. Paul, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **6**, 207—211 (1965).
217. A. Paul, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **6**, 212—215 (1965).
218. R. W. Douglas, P. Nath, A. Paul, Phys. Chem. Glasses, **6**, *6*, 216—223 (1965).
219. A. Paul, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **7**, *1*, 1—13 (1966).
220. P. Baltă, E. Rusu, D. P. Nicolescu, Industria ușoară, **15**, *12*, 752—756 (1968).
221. S. D. Stookey, Glass Ind., *1*, 16 (1964).
222. G. P. Smith, Compt. rend. du VII-e Congres Internat. du Verre, Bruxelles, 1965, p. 108.
223. G. P. Smith, *Symposium on Coloured Glasses*, Praga, 1967, p. 284—297.
224. P. Baltă, E. Baltă, L. Dollinger, Rev. Roumaine Chim. 1971 (in curs de apariție).
225. W. H. Armistead, S. D. Stookey, Science, *144*, 150 (1964).
226. Glas-Email-Keramo-Technik, aug. 1968, 269.
227. Patent SUA 3225026 (1966).
228. E. L. Sworts, J. P. Pressau, J. Amer. Ceram. Soc., *48*, *7*, 333 (1965).
229. J. P. Kirk, Appl. Optics, oct. 1966, p. 1684.
230. W. J. Baldwin, Appl. Optics, aug. 1967, p. 1428.
231. V. G. Velculescu, în *Probleme actuale de fizică*, Bucureşti, Edit. didactică și pedagogică, 1969, p. 88—136.
232. E. Snitzer, *Symposium on Coloured Glasses*, Praga, 1967, p. 312—328.
233. G. T. Petrovski, M. N. Tolstoi, P. F. Feofilov, G. A. Turikova, V. V. Sapovalov, Optika i spektroskopia, **21**, 72 (1966).
234. P. B. Mauer, Appl. Optics, **3**, 153 (1963).
235. R. D. Maurer, Appl. Optics, **2**, 87 (1963).
236. C. Hirayama, N. T. Melamed, E. W. Sucov, Phys. Chem. Glasses, **6**, *3*, 104—107 (1963).
237. P. Baltă, Industria ușoară, **5**, 294—302 (1970).
238. F. P. Glasser, Phys. Chem. Glasses, **8**, 224 (1967).
239. J. Chiu, Analyt. Chem., *6*, 2058 (1964).
240. P. Baltă, E. Baltă, Rev. Roumaine Chim., *12*, 1435—1442 (1967).
241. P. Baltă, M. Biale, *Proc. 9-th Conf. Silicate Ind.*, Budapesta, 1968, p. 33—39.
242. I. Gutzow, S. Toşev, M. Marinov, F. Popov, *Proc. 9-th Conf. Silicate Ind.*, Budapesta, 1968, p. 23—28.
243. G. J. Morley, Glass Technol., *6*, 69 (1965).
244. S. W. Freiman, L. L. Hench, J. Amer. Ceram. Soc., **51**, *7*, 382—387 (1968); **52**, *9*, 111—112 (1969).
245. T. Thiagarajan, Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull. India, **12**, 33—45 (1966).
246. S. V. Phillips, P. W. McMillan, Glass Technol., *6*, 46—51 (1965).

247. S. Solacolu, P. Baltă, G. Jitianu, Rev. Roumaine Chim., **15**, *6*, 957—964 (1970).
248. J. Robredo, Verres et Refract., **6**, 539—549 (1967).
249. A. Yamamoto, Comunication to First International Thermal Analysis Conference, Aberdeen, 1965.
250. S. Solacolu, P. Baltă, C. Spurcaciu, G. Jitianu, Comunicare la cea de-a doua Conferinţă republicană de chimie fizică, Bucureşti, septembrie 1970.
251. P. Baltă, I. Stănescu, lucrare nepublicată.
252. Solacolu, P. Baltă, G. Jitianu, lucrare nepublicată.
253. C. M. Brehovskin, V. B. Timoşenko, Steklo i keramika, *1*, 15—18 (1970).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCTION TO THE PHYSICAL CHEMISTRY OF THE VITREOUS STATE

by P. BALTĂ and E. BALTĂ

ABSTRACT

From the numerous problems of the vitreous state, highlighted by specialists, the authors of the present work have selected only a few, which, deriving a substantial advantage from the latest research, have led to the clarification of some ideas and to the opening of interesting prospects for theory and practice.

The first chapter deals with the non-crystalline solid. After presenting some of the methods which enable the obtaining of solids with non-crystalline structure, the content of the notions "amorphous" and "vitreous", frequently used by specialists, is discussed.

On the basis of existing data, the authors prove that the domain of the notion "vitreous solid" is the widest since it actually includes all non-crystalline solids. The amorphous state, and the state with null configurational entropy, represent some boundary states hardly, if not impossible, to be attained.

Chapter 2 is concerned with the nature of chemical bonds in glasses. A succinct report on several research workers who attempted to correlate the various aspects of the chemical bonds tending to form glasses by melts undercooling, is followed by the present-day way of tackling the nature of chemical bonds in glass-forming substances; the resulting structural peculiarities as well as their influence on some properties are emphasized. The authors also point out the role of the chemical bonds in obtaining the vitreous state: that of σ bonds, of bridges made up of two such bonds and of donor-acceptor bonds.

The conclusion, strongly resulting from this chapter, is that the nature of glass-forming substances determines their polymer structure. The polymer structure accounts for the existence of the formation trend of the vitreous state by melts undercooling.

Based on this highly significant statement, chapter 3 tackles processes leading to the formation of the vitreous state. Some of these are: structural disordering, structure of the melts inclusively the variation in polymer distribution with respect to various factors, structural chemical equilibrium established within melts, the influence of this equilibrium, i.e. of the history of melting on the properties, the changes occurring on melts cooling up to the temperature Tg a.s.o.

The new pathways are stressed which were opened to research and technology by tackling the problems of the vitreous state starting from

the polymer structure and making use of the chemistry of organic polymers for glass.

Chapter 4 deals with the most interesting phenomenon of the separation of vitreous microphases into glasses. After a short presentation of the thermodynamical theory of the phenomenon, the opinions of various researchers on the causes which bring about separation are reviewed and the role of the chemical bonds and of the polymer structure is once again emphasized. The mechanism and the kinetics of the process are also presented on the basis of latest research. By means of existing concrete data, it is also pointed to the practical significance of the separation of vitreous microphases into glasses.

Chapter 5 is devoted to optical processes occurring within the vitreous solid. After an overall presentation of the interaction of the radiations with the vitreous state, the authors discuss the mechanism of light absorption in glasses based on the theory of ligand field and of the charge transfer. The redox equilibria in glasses are discussed in connection with light absorption. The mechanism of processes which take place in photosensitive glasses, as well as the stimulated light emission in glasses are presented. It thus results the uncommonly interesting view on the applicability of the knowledge proper to the chemistry of complex compounds, to the understanding and interpretation of some optical phenomena in glasses.

Chapter 6 points to the results obtained by studying structural glass changes by means of the thermal differential analyses and the measurement, depending on temperature, of some electrical properties. The efficiency of such relatively simple methods in the study of vitreous state becomes obvious.

By the present work the authors attempt to achieve a unitary treatment of the problems of the vitreous state on the basis of present-day knowledge stored in chemistry and physics. The tackling of these issues in the light of chemical bonds leads to the most general scientifical foundation needed for the understanding and interpretation of the problems of vitreous state.

Besides their genuine conception, each chapter of this work puts forward numerous results and original ideas of the authors, most of them not yet published elsewhere.

By its content and high standard, the work will be very useful for chemists, chemical engineers and physicists interested in some general or particular aspects of the vitreous state. It is mainly devoted to the glass specialists, active in research and industry as well as to the students specializing in this field.

Biblioteca Facultății de Chimie

Redactor ing. HENRIETA TURCU
Tehnoredactor SONIA BÂRZEANU

Bun de tipar 7.09.1971. Hîrtie scris I A. cu 84% grad de alb. Format 16/70×100 de 70/m². Coli de tipar 15. Planșe tipo 3. C.Z. pentru biblioteci mari și biblioteci mici 541.1 : 666.11

Întreprinderea poligrafică Informația, București, str. Brezoianu, nr. 23 — 25

Republica Socialistă România

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 15,50

EDITURA
ACADEMIEI
REPUBLICII SOCIALISTE
ROMÂNIA

Problemele atît de pasionante ale structurii și proprietăților stării vitroase pot fi rezolvate numai lufndu-se în considerare natura legăturilor chimice din substanțele care formează sticle. În urma unei asemenea abordări se ajunge în mod logic la constatarea fundamentată pe cunoștințe actuale de chimie că prin subrăcirea topiturilor se pot obține sticle numai dacă substanțele respective au o structură polimeră. Binecunoscutele teorii ale lui Zachariasen și Lebedev își păstrează valoarea numai pentru anumite cazuri particulare.

Folosindu-se cunoștințele acumulate în domeniul polimerilor organici, se demonstrează că în topituri are loc un echilibru chimic structural complex, dependent de timp și de temperatură, care influențează sensibil proprietățile sticlelor. Așa-numita istorie a topirii se dovedește a avea o deosebită importanță tehnologică, explicînd o serie de fenomene observate în practică și deschizînd perspective pentru ameliorarea sticlelor produse industrial.

Prin volumul *Introducere în chimia fizică a stării vitroase*, autorii prezintă cititorilor o concepție unitară și bine fundamentată științific asupra stării vitroase, care permite dezbaterea, pe baza celor mai noi rezultate ale cercetării, a problemelor expuse în lucrare și deschide largi perspective pentru cercetarea fundamentală și aplicativă. Lucrarea se adresează chimiștilor, inginerilor chimiști și fizicienilor interesați în problemele stării vitroase, și în mod deosebit inginerilor chimiști specialiști în tehnologia silicaților care lucrează în cercetare și în industrie, precum și studenților care se pregătesc în acest domeniu.